

**Universidade Federal de Santa Catarina  
Departamento de Engenharia Mecânica  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**

**Estudo dos Efeitos de Altas Pressões nas Propriedades Estruturais e Ópticas das Ligas Nanoestruturadas FeSb<sub>2</sub> e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Produzidas por Moagem Mecânica**

**Claudio Michel Poffo**

Tese apresentada como parte  
integrante dos requisitos necessários para  
obtenção do título de doutor junto ao Programa  
de Pós-graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais da Universidade Federal  
de Santa Catarina.

**Orientador: Prof. Dr. João Cardoso de Lima**

Florianópolis, Fevereiro de 2012.

Poffo, Claudio Michel

Estudo dos efeitos de altas pressões nas propriedades estruturais e ópticas das ligas nanoestruturadas FeSb<sub>2</sub> e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> produzidas por moagem mecânica [tese] / Claudio Michel Poffo ; orientador, João Cardoso de Lima - Florianópolis, SC, 2013.

134 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Moagem mecânica. 3. Medidas em altas pressões. 4. Transições de fase. 5. Materiais nanoestruturados. I. Lima, João Cardoso de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

**Assinatura dos membros da banca.**



**Ao meu bisavô, Antonio Geyer *in memoriam*, exemplo de íntegro  
cidadão.**

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador Prof. Dr. João Cardoso de Lima, pelo seu profissionalismo, dedicação na transmissão de conhecimentos e as inúmeras oportunidades de descontração que tornaram este trabalho extremamente produtivo e agradável. Hoje, mais do que um mestre, tenho um verdadeiro amigo.

Ao Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza e a Prof<sup>a</sup>. Dra. Daniela Menegon Trichês pelas medidas em altas pressões e por todos os ensinamentos, ajudas e discussões nestes vários anos de trabalho em equipe.

A minha família que sempre me apoiou em as todas as etapas de minha vida.

A doce Nínive.

Aos meus amigos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro.

*“A rapadura é doce mas não é mole.”*  
*Autor desconhecido*





## Sumário

Agradecimentos .....	vi
Lista de figuras. ....	11
Lista de tabelas. ....	15
Resumo. ....	16
Abstract. ....	17
Introdução.....	18
Motivação científica e tecnológica.....	18
Objetivos gerais e específicos desta tese de doutorado.....	20
Objetivos gerais. ....	20
Objetivos específicos. ....	22
Capítulo 1 - Considerações gerais.....	23
1.1 Materiais nanoestruturados (MN).....	23
1.2 O processo de Moagem Mecânica (MM). ....	25
1.3 Considerações Físicas sobre altas pressões. ....	27
1.4 Equação de estado de Birch–Murnaghan (EOS-BM).....	29
1.5 Considerações sobre transformações de fase através da aplicação de altas pressões e/ou temperatura em sólidos. ....	30
Capítulo 2 – Métodos. ....	33
2.1. DRX.....	33
2.1.1 DRX utilizando geometria convencional. ....	33
2.1.2 DRX por transmissão. ....	36
2.2. DRX sob pressão utilizando célula de bigornas de diamante.....	37
2.3. Método de Rietveld (MR) para refinamento estrutural a partir de padrões DRX de substâncias policristalinas.....	43

2.4 Comentários sobre as principais grandezas presentes no MR. ....	44
2.4.1 Intensidade calculada $y_{ci}$ .....	44
2.4.2. Fator de Estrutura .....	45
2.4.3. Rugosidade Superficial.....	46
2.4.4. Função Perfil .....	46
2.4.5. Função <i>Background</i> .....	47
2.5. Cálculo do tamanho médio de cristalitos e microdeformação.....	48
2.6. ER. ....	48
2.7. DSC.....	52
2.8. TO. ....	52
Capítulo 3 – Resultados alcançados para a liga FeSb <sub>2</sub> .....	53
3.1. Procedimento de produção da liga FeSb <sub>2</sub> .....	53
3.2. Resultados alcançados para a liga FeSb <sub>2</sub> nas condições ambientes. ....	53
3.3. Estado da arte envolvendo altas pressões para a liga FeSb <sub>2</sub> .....	69
3.4 Resultados alcançados envolvendo altas pressões para a liga FeSb <sub>2</sub> .....	70
Capítulo 4 – Resultados alcançados em altas pressões para a liga Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	94
4.1. Procedimento de produção da liga Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . ....	94
4.2. Estado da arte do MN Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	94
4.3 Resultados alcançados envolvendo altas pressões para a liga Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . ....	99
Capítulo 5 – Conclusões.....	125
Referências bibliográficas .....	126

## Lista de figuras.

Figura 1. Modelo bi-dimensional de um MN. Os círculos pretos representam a componente cristalina, enquanto os brancos a componente interfacial.....	24
Figura 2. (a)-(b): Moinho e o cilindro com as esferas de aço utilizadas....	26
Figura 3. Visão geométrica da lei de Bragg.....	34
Figura 4. Ilustração de um padrão de difração de raios X para um cristal perfeito.....	35
Figura 5. Formato do padrão de difração de raios X para os cristais reais.....	36
Figura 6. Esquema ilustrativo para DRX por transmissão.....	37
Figura 7. Ilustração de diamante lapidado para uso em células de alta pressão do tipo DAC.....	39
Figura 8. Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamantes (DAC): 1) suporte do diamante com acesso óptico; 2) junta metálica com orifício; 3) esfera de rubi; 4) amostra; 5) diamantes; 6) meio transmissor de pressão.....	40
Figura 9. Esquema ilustrativo da MDAC: 1)Capô; 2)pistão; 3)corpo; 4)capilar; 6) membrana; 9)gaxeta; 12)diamantes; 15)abertura da célula (acesso óptico). ....	41
Figura 10. DRX por transmissão do silício padrão no interior de uma célula de diamante cujo meio transmissor de pressão é o argônio.....	42
Figura 11. Diagrama energético, onde as linhas horizontais representam distintos estados vibracionais e as diferentes transições entre estados energéticos para diferentes interações luz-matéria.....	51
Figura 12. Padrão DRX obtido para a liga FeSb <sub>2</sub> após 32 h de moagem juntamente com o padrão experimental (círculos abertos), simulados (linhas sólidas) e a intensidade residual.....	54
Figura 13. Curvas DSC para a liga FeSb <sub>2</sub> moída por 32 horas.....	56
Figura 14. Pontos obtidos pela equação de Kissinger $\ln(B/Tp^2)$ versus $1/T$ usando as temperaturas e as taxas citadas acima. ....	57
Figura 15. Padrão de DRX obtido para a liga FeSb <sub>2</sub> após 32 h de moagem e tratada termicamente em 250° C, juntamente com o padrão experimental (círculos abertos), simulados (linhas sólidas) e a intensidade residual. ....	59
Figura 16. Padrão de DRX obtido para a liga FeSb <sub>2</sub> após 32 h de moagem e tratada termicamente em 400 °C juntamente com o padrão experimental (círculos abertos), simulados (linhas sólidas) e a intensidade residual. ....	61
Figura 17. Padrões DRX obtidos para as amostras como moída e tratadas termicamente.....	62
Figura 18. Espectro TO versus energia (eV) para as amostras como moída e tratada termicamente em 400 °C .....	64

Figura 19. Determinação da energia de gap óptico direto para as amostras como moída e tratada termicamente. As linhas sólidas correspondem aos ajustes da equação (35) aos dados experimentais. ....	66
Figura 20. Espectros Raman dos pós como moído e tratado termicamente em 400 °C. O comprimento de onda de excitação usado foi $\lambda = 514.5$ nm. Os modos Raman do Sb (quadrado cheio) e de um modo desconhecido (asterisco) são também mostrados. ....	67
Figura 21. Espectro Raman deconvoluído para o pó tratado termicamente em 400 °C. ....	69
Figura 22. Representação esquemática da célula convencional (fase I) do $\text{FeSb}_2$ . ....	71
Figura 23. Padrões DRX para a fase ortorrômbica $\text{FeSb}_2$ medidos para pressões até 9.7 GPa. Os picos de Sb não-reagidos estão indicados por o símbolo asterisco (*), enquanto os picos provenientes da gaxeta estão identificado pela letra maiúscula G. ....	72
Figura 24. Padrões XRD para a fase ortorrômbica $\text{FeSb}_2$ medidos para pressões entre 12.6 e 28.2 GPa. Os picos provenientes da gaxeta e do Neônio estão identificados pelas letras maiúsculas G e N. ....	73
Figura 25. Espalhamento difuso estimado para a fase amorfa/interfacial para as pressões selecionadas. ....	74
Figura 26. Tamanho médio de cristalitos para a fase I da liga $\text{FeSb}_2$ com o aumento da pressão. A linha sólida é um guia para os olhos. ....	76
Figura 27. Padrão de DRX coletado em 0.7 GPa (círculos abertos). O refinamento estrutural das fases consideradas ( $\text{FeSb}_2$ e Sb) podem ser vistas pelas curvas superiores. A curva inferior mostra a intensidade residual. ....	77
Figura 28. Dependência dos parâmetros de rede com a pressão para a fase I da liga $\text{FeSb}_2$ . ....	79
Figura 29. Dependência do volume em função da pressão para a fase I do presente estudo (círculos abertos) e resultados publicados Petrovic et al. [47] (estrelas cheias). ....	80
Figura 30. Dependência dos ângulos $[\text{Sb}(10)\text{-Fe}(7)\text{-Sb}(11)]$ e $[\text{Sb}(10)\text{-Fe}(7)\text{-Sb}(12)]$ em função da pressão. ....	82
Figura 31. Dependência das distâncias interatômicas $\text{Sb}(10)\text{-Sb}(11)$ , $\text{Sb}(10)\text{-Sb}(12)$ , $\text{Fe}(7)\text{-Sb}(10)$ e $\text{Fe}(7)\text{-Sb}(12)$ em função da pressão. ....	83
Figura 32. Padrão DRX coletado em 14.3 GPa para a liga $\text{FeSb}_2$ e padrão DRX para a fase tetragonal da liga $\text{VSb}_2$ usando os parâmetros de rede calculados e fornecidos no texto. ....	85
Figura 33. Padrão DRX coletado em 14.3 GPa e os padrões simulados para a fase I em conjunto com a fase II (curva vermelha) e somente fase I	

(curva azul). As intensidades residuais de ambas simulações também estão mostradas. ....	86
Figura 34. Medidas de ER coletadas in situ para pressões até 45.2 GPa para o MN $\text{FeSb}_2$ . Modos ativos Raman de Sb não reagido estão marcados com o símbolo asterisco (*). As linhas cheias vermelhas e verdes representam procedimentos de deconvolução. ....	88
Figura 35. Medidas de ER coletadas in situ durante o regime de descompressão para o MN $\text{FeSb}_2$ . O comprimento de onda de excitação utilizado foi $\lambda=514.5$ nm. ....	89
Figura 36. Dependência experimental dos modos Raman com a pressão para a fase I (círculos cheios) e para a fase II (estrelas cheias). ....	92
Figura 37. Célula unitária convencional da estrutura $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ – Fase I. Uma camada consiste de cinco folhas alternadas (S) de Te e Sb. O ângulo de sucessão é $[\text{Te}(\text{S}1)\text{-Sb}(\text{S}2)\text{-Te}(\text{S}3)\text{-Sb}(\text{S}4)\text{-Te}(\text{S}5)]$ formada por átomos ligados pela linha escura na camada L2. ....	96
Figura 38. Padrões DRX selecionados em função da pressão para o MN $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ como moída. ....	100
Figura 39. Parâmetros de rede, volume e razão c/a em função da pressão obtidos através de ajustes Rietveld. (a) parâmetros de rede, (b) volume e (c) razão c/a. ....	102
Figura 40. Dependência do ângulo de sucessão $[\text{Te}(\text{S}1)\text{-Sb}(\text{S}2)\text{-Te}(\text{S}3)\text{-Sb}(\text{S}4)\text{-Te}(\text{S}5)]$ com a pressão. A linha sólida é somente um guia para os olhos. ....	104
Figura 41. Dependência das distâncias: intra folhas $\text{Te}(\text{S}1)\text{-Te}(\text{S}1)$ , inter folhas $\text{Te}(\text{S}1)\text{-Sb}(\text{S}2)$ e $\text{Sb}(\text{S}2)\text{-Te}(\text{S}3)$ presentes na cama L2 com a pressão. ....	105
Figura 42. Dependência das distâncias: inter folhas $\text{Te}(\text{S}1)\text{L}2\text{-Sb}(\text{S}4)\text{L}2$ , inter camadas $\text{Sb}(\text{S}4)\text{L}2\text{-Sb}(\text{S}4)\text{L}3$ e $\text{Te}(\text{S}3)\text{L}1\text{-Te}(\text{S}1)\text{L}2$ . Átomos de Te e Sb estão locados no eixo c ao longo das camadas L1, L2 e L3 com a pressão. ....	107
Figura 43. Padrão DRX da fase II de alta pressão em 13.2 GPa (círculos abertos), e simulação (linha sólida) considerando os dados estruturais mostrados na tabela 6. ....	109
Figura 44. Padrão de DRX para a fase III de alta pressão, coletado em 19.2 GPa (círculos abertos) e simulação Rietveld (linha sólida) para a estrutura monoclinica ordenada (S.G $\text{C}2/c$ , $Z=4$ ). A intensidade residual é mostrada na linha sólida inferior. ....	110
Figura 45. Padrão de DRX para a fase III de alta pressão, coletado em 19.2 GPa (círculos abertos) e simulação Rietveld (linha sólida) para a estrutura monoclinica ordenada (S.G $\text{C}2/c$ , $Z=4$ ). A intensidade residual é mostrada na linha sólida inferior. ....	112

<i>Figura 46. Dependência da razão <math>V/Z</math> em função da pressão para a liga <math>Sb_2Te_3</math> até 19.2 GPa.</i>	<i>114</i>
<i>Figura 47. Espectros Raman em função da pressão para o MN <math>Sb_2Te_3</math>. Os modos Raman do Te estão indicados. O comprimento de onda utilizado foi de 514.5 nm.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 48. Dependência das posições dos modos Raman em função da pressão para a fase I. As linhas pontilhadas representam os diferentes comportamentos dos modos Raman com a pressão.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 49. Dependência das FWHM dos modos Raman em função da pressão para a fase I. As linhas sólidas são guias para os olhos.</i>	<i>119</i>
<i>Figura 50. Derivada das expressões analíticas 47, 48 e 49. As linhas sólidas são apenas guias para os olhos.</i>	<i>121</i>
<i>Figura 51. Medidas de ER em função da pressão para a fase II (até 16.1 GPa) e da fase III (até 25.5 GPa) da liga <math>Sb_2Te_3</math>. O comprimento de onda de excitação foi de 514.5 nm.</i>	<i>123</i>

## Lista de tabelas.

<i>Tabela 1. Coordenadas atômicas refinadas da liga FeSb<sub>2</sub> nas condições ambientes</i> .....	55
<i>Tabela 2. Parâmetros estruturais obtidos após o refinamento Rietveld para a fase I do composto FeSb<sub>2</sub></i> .....	78
<i>Tabela 3. Parâmetros estruturais da fase II refinados. O átomo de Fe esta localizado no sítio 4a com as coordenadas atômicas: 0,0,1/4 e átomo Sb esta localizado no sítio 8h com as coordenadas atômicas x,y,0.</i> .....	87
<i>Tabela 4: Coordenadas atômicas da liga Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nas condições ambiente.</i>	95
<i>Tabela 5: Parâmetros estruturais refinados para a fase I do composto Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.</i> .....	101
<i>Tabela 6: Parâmetros estruturais refinados para a fase II em 13.2 GPa.</i>	108
<i>Tabela 7: Parâmetros estruturais refinados para a fase III em 19.2 GPa, considerando o modelo estrutural dado por Zhu et al. [75].</i> .....	111
<i>Tabela 8: Parâmetros estruturais refinados para a fase III em 19.2 GPa, considerando o modelo estrutural dado por Zhao et al. [76] Ocupação (Sb) = 0.4, Ocupação (Te) = 0.6.</i> .....	113

## Resumo.

Os materiais nanoestruturados (MN)  $\text{FeSb}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  foram produzidos por moagem mecânica (MM) e tiveram suas propriedades estruturais e ópticas investigadas na condição de altas pressões, através de medidas *in situ* de padrões de difração de raios X (DRX) e espectros Raman (ER). As propriedades estruturais, térmicas e ópticas para a liga  $\text{FeSb}_2$  também foram estudadas nas condições ambiente, através de medidas de DRX, ER, calorimetria diferencial de varredura (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) e transmitância óptica (TO).

Medidas *in situ* de DRX e ER em função da pressão foram realizadas para a liga  $\text{FeSb}_2$  para pressões até 28.2 e 45.2 GPa, respectivamente. As medidas de DRX revelaram que, com o aumento da pressão, ocorre degradação da fase ortorrômbica S.G Pnnm (fase I) estável em condições ambiente. Aumento de fração volumétrica de uma fase amorfa, nucleada durante o processo de MM é observado. A fração volumétrica da fase amorfa é máxima em 23.3 GPa. Entre 14.3 e 23.3 GPa uma fase tetragonal, com grupo espacial (S.G – *space group*) I4/mcm (fase II) é nucleada, porém até a máxima pressão aplicada, 28.2 GPa, não foi observada nenhuma transição total da fase I para a fase II através de medidas de DRX. Medidas de ER revelam que, para pressões acima de 21 GPa, o modo Raman ativo  $A_{1g}$  referente a fase II começa a ser fracamente observado. Para maiores pressões, medidas de ER revelam uma transição da fase I para a fase II.

Medidas de DRX e ER *in situ* em função da pressão foram realizadas para a liga  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  para pressões até 19.2 e 25.5 GPa, respectivamente. As medidas DRX revelaram uma sequência de transições de fases: (1) A fase romboédrica (fase I), S.G R-3m, estável em condições ambientes, se transforma completamente em uma fase ortorrômbica (fase II), S.G C2/m, em torno de 13.2 GPa. (2) Entre 15.2 e 19.2 GPa, a fase II inicia uma transformação para uma terceira fase ortorrômbica (fase III), S.G C2/c. Em 19.2 GPa ainda há vestígios da fase II. Uma transição topológica eletrônica (ETT - *electronic topological transition*) foi observada através de medidas de DRX e ER em uma pressão em torno de 3.7 GPa.

Palavras-chave:

Moagem Mecânica, Medidas em Altas Pressões, Transições de Fase e Materiais Nanoestruturados.



## Abstract.

Nanostructured materials (NM) FeSb<sub>2</sub> e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> were produced by mechanical milling (MM). Their structural and optical properties were investigated under high pressure condition, via *in situ* measurements of patterns of X-ray diffraction patterns (XRD), and Raman spectra (RS). The structural, thermal and optical properties of FeSb<sub>2</sub> were also studied of ambient conditions by XRD, RS, differential scanning calorimetry (DSC) and optical transmittance (OT).

*In situ* XRD and RS measurements as a function of pressure were performed for the FeSb<sub>2</sub> alloy for pressures up to 28.2 and 45.2 GPa, respectively. XRD measurements reveal that, with increasing pressure, degradation of the orthorhombic phase (phase I), S.G Pnnm, occurs. An increase in the volume fraction of an amorphous phase, nucleated during the MM process, is observed. The volume fraction of the amorphous phase is maximum at 23.3 GPa. Between 14.3 and 23.3 GPa a tetragonal phase, space group S.G I4/mcm (phase II) is nucleated, but until the maximum applied pressure, 28.2 GPa, the complete transition from phase I to phase II was not observed by XRD measurements. ER measurements show that for pressures above 21 GPa, the Raman active mode  $A_{1g}$ , relative of phase II, begins to be faintly observed. For pressures higher than 21 GPa, measures of RS reveal a transition from phase I to phase II.

XRD and RS measurements as a function of pressure were performed for the Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alloy for pressures up to 19.2 and 25.5 GPa, respectively. XRD measurements reveal a sequence of phase transitions: (1) the rhombohedra phase (phase I) with space group S.G R-3m, stable at ambient conditions, is completely transformed into a orthorhombic phase, S.G C2/m (phase II) around 13.2 GPa. (2) between 15.2 and 19.2 GPa, phase II begins a transformation to a third orthorhombic phase (phase III) with S.G C2/c. At 19.2 GPa there is still some remain of phase II. An electronic topological transition (ETT) was observed around 3.7 GPa.

Keywords: Mechanical Alloying, High Pressure Measurements, Phase Transitions and Nanostructured Materials.

## **Introdução.**

Durante as últimas décadas avanços extraordinários aconteceram na indústria tecnológica. O aumento da velocidade de processamento de dados, a miniaturização do tamanho de componentes eletrônicos e o aumento da eficiência energética de dispositivos são exemplos destes avanços. Parte deste progresso está relacionado com o maior entendimento das propriedades físicas dos materiais utilizados nas aplicações citadas. Dentro deste contexto os MN têm sido amplamente estudados devido a desvios em suas propriedades físicas causados por efeitos de confinamento quântico e defeitos presentes em sua estrutura. Compatibilizar estes desvios com propriedades específicas se configura como um constante desafio para a comunidade científica e tem gerado resultados concretos [1].

A próxima seção trata sobre as motivações científicas e tecnológicas para o desenvolvimento desta tese de doutorado.

## **Motivação científica e tecnológica.**

O estudo do comportamento das propriedades estruturais e ópticas de materiais quando submetidos a altas pressões hidrostáticas, da ordem de GPa, configura-se como uma importante ferramenta de pesquisa científica [2]. Algumas consequências do efeito da aplicação de altas pressões em materiais são:

- Inserção de defeitos em estruturas cristalinas (falhas de empilhamento, discordâncias e quebras de simetria) [3];
- Transição de fase envolvendo estruturas cristalinas [4];
- Transição de fase de uma estrutura cristalina para uma estrutura amorfa, ou vice-versa [5, 6];
- ETT [7], e;
- Mudanças no valor de *gap* óptico [8], dentre outras.

O primeiro caso ocorre devido o desequilíbrio estrutural (diminuição de distâncias interatômicas) causado pela alta pressão aplicada. Os segundo e terceiro casos envolvem transições estruturais, visando um estado termodinâmico mais estável (de mais baixa energia) na condição de alta pressão. No quarto caso (ETT) ocorre um rearranjo topológico das camadas eletrônicas externas dos átomos envolvidos na estrutura, sendo que não há transição de fase e sim um rearranjo

topológico da superfície de Fermi. Por fim, o quinto caso mostra que com a aplicação de alta pressão é possível modificar a energia de *gap* óptico de um material desejado. Em particular para um filme de InW, com estrutura wurtzita, a energia de *gap* óptico aumenta com o aumento da pressão aplicada [8].

Estudar e caracterizar as propriedades estruturais e ópticas de materiais quando submetidos a altas pressões, é ponto chave para compreender mudanças em suas propriedades físicas, as quais podem influenciar seus desempenhos, quando aplicados em dispositivos tecnológicos.

A busca de geração de energia elétrica através de fontes não poluentes e de baixo impacto ambiental, é sem dúvida um importante desafio para a indústria tecnológica e a comunidade científica. Uma classe de materiais candidatos para a superação deste desafio são os materiais termoelétricos (MT), os quais podem converter energia térmica em energia elétrica através do efeito Seebeck [9].

A eficiência dos MT é caracterizada pela figura de mérito ( $ZT$ ), expressa pela relação:

$$ZT = \frac{S^2 T \delta}{\kappa} \quad (1)$$

onde  $S$  é o coeficiente de Seebeck  $T$  é a temperatura,  $\delta$  a condutividade elétrica e  $\kappa$  é a condutividade térmica. Uma grande magnitude para o índice adimensional  $ZT$  indica alta eficiência, sendo que para uso prático  $ZT$  deve ser maior que 1. Visando melhora de eficiência dos MT, procura-se aumentar  $\delta$  e diminuir  $\kappa$ . Para isto, o modo de preparação e a composição química destes materiais são fatores determinantes para o controle de sua eficiência. A condutividade elétrica dos MT pode ser aumentada através do aumento da quantidade de portadores de cargas. Isto pode ser alcançado aumentando o número de elétrons na banda de condução e o número de buracos na banda de valência. Para isto o processo controlado de dopagem é de vital importância. Já a redução da condutividade térmica pode ser alcançada através da redução do livre caminho médio dos portadores de cargas, através da introdução de defeitos na rede cristalina e, da redução do tamanho médio dos cristalitos na ordem de nanômetros. O fato é que estas duas propriedades

físicas estão intimamente ligadas, o que torna a tarefa de otimização de eficiência de um MT bastante trabalhosa.

O grupo de MT mais promissores, que cobrem um intervalo de temperatura entre 100 e 1000 K, incluem as seguintes ligas:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Si-Ge}$ ,  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{CoSb}_3$ ,  $\text{FeSb}_2$  dentre outros. Segundo estimativas [10-12], o desenvolvimento de um MT com  $ZT > 4$  revolucionaria drasticamente o mercado dos dispositivos termoeletrônicos.

Um excelente artigo revisão pode ser encontrado na referência [9] o qual traz dados sobre a eficiência de alguns MT no formato nanoestruturado.

Ovsyannikov *et al.* [13] traz um artigo revisão reunindo os resultados que mostram o efeito da utilização de altas pressões no aumento do índice  $ZT$  dos principais MT pesquisados na atualidade.

Chandra Shekara *et al.* [7] aborda minuciosamente a razão do aumento do índice  $ZT$  de MT que possuem ETT, quando estes são submetidos a altas pressões. Em resumo, na pressão próxima da ETT ocorre um aumento da condutividade elétrica devido à aproximação anômala das camadas eletrônicas, facilitando a condução dos portadores de cargas. Por outro lado, esta redução das distâncias interatômicas diminui o livre caminho médio dos fônons, aumentando o espalhamento destes e diminuindo a condutividade térmica da rede.

Frente ao exposto acima, fica claro a importância da compreensão científica detalhada dos fenômenos físicos que envolvem os MT quando estes são submetidos ao regime de altas pressões. Assim, esta tese irá abordar o estudo das propriedades estruturais e ópticas dos MT nanoestruturados  $\text{FeSb}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  através de medidas realizadas *in situ* de DRX e ER em função da pressão. A seguir, são apresentados os objetivos gerais e específicos desta tese de doutorado.

## **Objetivos gerais e específicos desta tese de doutorado.**

### **Objetivos gerais.**

O objetivo geral desta tese foi produzir os MT nanoestruturados  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  e  $\text{FeSb}_2$  por MM e caracterizar suas propriedades estruturais e ópticas através de medidas *in-situ* de DRX e ER em altas pressões. Para liga  $\text{FeSb}_2$  foi objetivo realizar estudo estrutural, térmico e óptico nas

condições ambientes para a amostra como moída e tratada termicamente.

O tratamento de dados provenientes de medidas em altas pressões objetivou o aprendizado desta poderosa ferramenta de pesquisa científica. Enriquecer os resultados da literatura de altas pressões também foi objetivo geral desta tese de doutorado.

## Objetivos específicos.

Foram os objetivos específicos desta tese:

- Estudar o comportamento estrutural e óptico do MN  $\text{FeSb}_2$  produzido por MM quando submetido a medidas de altas pressões. Cálculos *ab initio* sugerem a transformação da fase ortorrômbica da liga  $\text{FeSb}_2$  para uma estrutura tetragonal do tipo  $\text{CuAl}_2$  na pressão de 38 GPa. Os estudos aqui realizados mostram a nucleação de uma nova fase na pressão de 14.3 GPa. Determinar qual é esta estrutura nucleada foi objetivo específico deste trabalho.

- Elucidar o enigma da visualização da ETT através de medidas de DRX nos compostos isoestruturais pertencentes à família  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ , apenas no eixo *a*, quando resultados de ER sugerem a existência de ETT no eixo *a* e *c*.

- Determinar a indexação estrutural correta da fase III para a liga  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ;

Todos os resultados alcançados nesta tese de doutorado são contribuições originais para a literatura especializada em MN e de altas pressões. Três artigos científicos foram publicados em revistas internacionais indexadas e estão disponibilizados em anexo.

Os assuntos abordados nesta tese são apresentados em cinco capítulos. No capítulo 1 considerações gerais foram feitas. No capítulo 2 são apresentados os métodos utilizados. Os capítulos 3 e 4 são dedicados aos resultados obtidos referente às ligas  $\text{FeSb}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , respectivamente, por final o capítulo 5 traz às conclusões deste trabalho.

## Capítulo 1 - Considerações gerais.

### 1.1 Materiais nanoestruturados (MN).

Nos últimos anos, MN têm gerado grande interesse na comunidade científica devido aos desvios em suas propriedades físicas quando comparadas com aquelas medidas para os mesmos materiais no estado massivo. Os desvios observados estão diretamente relacionados com a dimensão e formato dos cristalitos e com a grande fração do volume ocupada por vários tipos de defeitos [14]. Do ponto de vista tecnológico, esses desvios nas propriedades dos MN têm possibilitado vislumbrar o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas para aplicações tecnológicas desejadas.

Materiais sólidos podem ser classificados em dois grupos, a saber: 1) materiais cristalinos, aqueles possuindo uma ordem atômica de longo alcance, i.e, seus átomos ou moléculas estão organizados num padrão tridimensional que se repete e, 2) materiais amorfos, aqueles possuindo apenas ordem atômica local de curto alcance (primeiros vizinhos). Após da ordem de curto alcance, seus átomos estão distribuídos randomicamente no volume que ocupam [15]. As propriedades destes materiais são fortemente dependentes da ordem atômica local de curto alcance.

Em meados da década de 80, H. Gleiter sugeriu uma nova classe de materiais chamada de MN, cuja estrutura é formada por duas componentes: a primeira, denominada cristalina é formada por cristalitos de dimensões  $< 100$  nm possuindo a mesma estrutura da forma massiva do material e, a segunda chamada de interfacial é formada por diversos tipos de defeitos (regiões de interfaces, contornos de cristalitos, discordâncias, etc.). O número de átomos é similar em ambas componentes. A componente interfacial mostra uma distribuição de distâncias interatômicas sem distância preferencial entre os vizinhos. Esta característica torna sua interpretação física uma questão ainda em aberta. Um modelo teórico a descreve como uma solução sólida de átomos [17] e, outro a descreve como similar a gás de átomos [14].

A ideia básica de MN é gerar uma nova classe de sólidos desordenados obtidos pela introdução de uma alta densidade de centros de defeitos, de tal modo que o número de átomos ou moléculas situados nos centros de defeitos seja similar ao número de átomos na rede

cristalina. A Figura 1 mostra uma representação esquemática bidimensional de um MN.

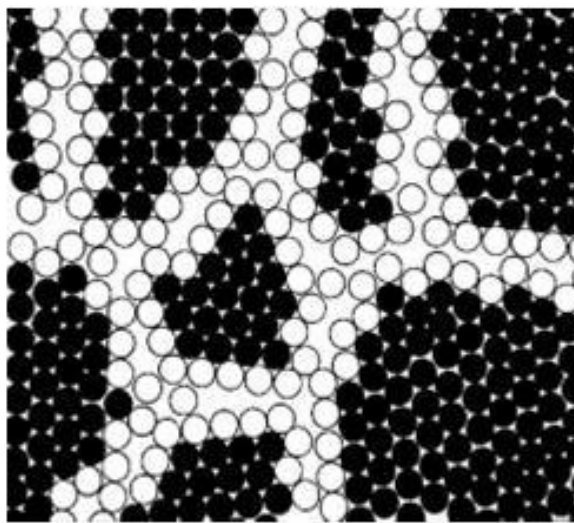


Figura 1. Modelo bi-dimensional de um MN. Os círculos pretos representam a componente cristalina, enquanto os brancos a componente interfacial.

Progressos significativos foram alcançados para compreender os aspectos fundamentais da síntese de MN, bem como várias técnicas foram desenvolvidas para a síntese em escala comercial. As técnicas de síntese de MN são fundamentadas em quatro rotas [18]:

- Vapor (deposição química de fase gasosa);
- Líquida (sol-gel, eletrodeposição...);
- Sólida (MM)
- Combinação das anteriores.

Com exceção da rota sólida, as rotas envolvem basicamente o agrupamento de conglomerados de átomos em fase gasosa ou líquida e a subsequente condensação dos mesmos para formar nanopartículas.



O processo de MM é baseado na decomposição estrutural de grãos espessos através de severas deformações plásticas. O artigo revisão de autoria de Suryanaraina [19] fornece um excelente apanhado sobre MN produzidos por MM. É importante salientar que, com exceção da MM, as demais apresentam dificuldades no controle dimensional dos cristalitos formados na síntese. Neste sentido, a MM permite controlar o tamanho médio dos cristalitos em função do tempo de moagem e consequentemente, a fração volumétrica ocupada pela componente interfacial durante a produção de MN.

A manipulação da componente interfacial é uma alternativa para gerar MN com propriedades físicas desejadas visando aplicações específicas. Para tal fim, o conhecimento da fração volumétrica ocupada por cada componente (interfacial e cristalina) é de vital importância. Recentemente, no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM) desenvolvemos um procedimento para quantificação dessas frações volumétricas [20] usando somente o padrão experimental de DRX. Quando o MN possui também uma fase amorfa, outro procedimento para quantificação das frações volumétricas ocupadas pelas componentes cristalina, interfacial e amorfa foi desenvolvido [21]. Para isto, se faz necessário à combinação de dados experimentais de DRX e ER. Com os procedimentos de quantificação citados acima, do ponto de vista funcional, a manipulação da componente interfacial, através de tratamentos térmicos, por exemplo, pode ser feita a fim de compatibilizar as suas propriedades físicas com a aplicação desejada.

## **1.2 O processo de Moagem Mecânica (MM).**

A formação de ligas através do uso da técnica MM consiste em submeter à moagem mecânica uma mistura formada por duas ou mais fases elementares, todos na forma policristalina. A figura 2 mostra o moinho de alta energia, modelo SPEX-8000, o cilindro e as esferas de aço inoxidável e um sistema de ventilação. O movimento de vibração causa intensa movimentação das esferas que se chocam umas com as outras, com as paredes do cilindro e com os elementos compósitos. O sistema de ventilação é utilizado a fim de evitar que o calor gerado pelo motor e pelas colisões esferas/pó contribua para acelerar o processo de formação da liga.

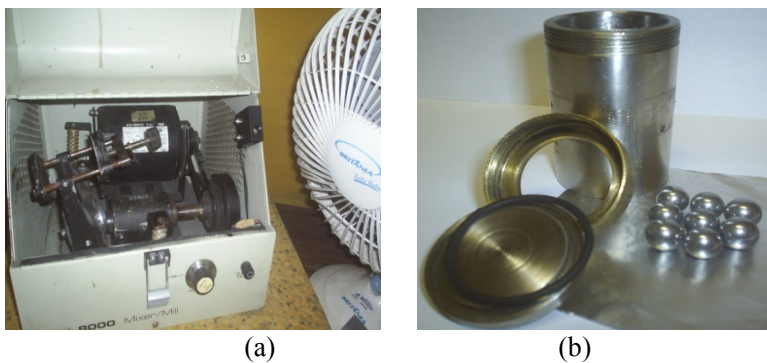


Figura 2. (a)-(b): Moinho e o cilindro com as esferas de aço utilizadas.

No primeiro estágio da MM as forças de impacto causam cisalhamento nas partículas dos pós, resultando num aumento da energia livre de Gibbs dos elementos químicos. Depois de um curto espaço de tempo essas partículas são soldadas a frio e requebradas durante todo o ciclo de colisões entre esferas e paredes formando um pó muito fino. Quando esse estágio é alcançado, uma análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM- *scanning electron microscopy*) mostra a formação de um pó compósito, enquanto que análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM- *high-resolution transmission electron microscopy*) e DRX mostram que esses materiais são formados por cristalitos de dimensões nanométricas, separados por regiões interfaciais. Estas regiões interfaciais ocupam um volume considerável no material, enquanto que na componente cristalina é observada uma grande variedade de defeitos tais como, discordâncias, vacâncias, defeitos de empilhamento (*stacking faults*), etc. Com o aumento do tempo de moagem é observado que as partículas alcançam um tamanho fixo, porém o armazenamento de energia continua até alcançar uma saturação, ou seja, ocorre a estabilização dos dois fenômenos (diminuição de partícula e aumento de  $\Delta G$ ) [22], indicando que a redução do tamanho de cristalitos está intrinsecamente ligada ao aumento de regiões de contorno. Do ponto de vista termodinâmico, podemos dizer que a redução do tamanho das partículas, que gera os centros de defeitos, induz uma variação positiva na energia livre de Gibbs dos elementos envolvidos no processo e que a saturação desta energia é o fator limitante do processo de redução de partículas.

Aumentando ainda mais o tempo de moagem ocorre uma reação de estado sólido, resultando em uma nova substância (liga). Para ligas com calor de mistura negativo, a formação dessa nova substância tem sido explicada através do mecanismo de reação interdifusiva dos componentes da mistura durante o processo de moagem [19,22].

Para ocorrer à reação de estado sólido de formação de uma liga, cristalina ou amorfa, pelo método de MM, dois pontos chave são necessários:

- (i) Os dois elementos devem ter valor de entalpia de mistura negativo e quanto mais negativo mais favorável será a formação da liga;
- (ii) Se um dos elementos atômicos for um difusor anômalo rápido uma fase amorfa será formada enquanto que, se os valores de difusão tiverem a mesma ordem de grandeza ocorrerá à formação de uma fase cristalina.

Devido à alta superfície específica que as partículas nanométricas possuem ( $\approx 10^{19}$  cm<sup>2</sup>/g) [19,23], as distâncias de difusão são diminuídas, além disso, a presença da estrutura de defeitos favorece a difusividade dos elementos do soluto dentro da matriz.

### **1.3 Considerações Físicas sobre altas pressões.**

Em geral, consideram-se altas pressões aquelas com valores acima de 1 GPa. Esta pressão é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que a pressão em fossas profundas do oceano ou duas ordens de grandeza menor que a pressão no centro da terra. Alta pressão tem sido aplicada com sucesso para validar pseudopotenciais usados na modelagem dos diferentes tipos de estruturas de bandas encontradas em materiais semicondutores [24]. Além disso, alta pressão foi usada para investigar os potenciais interatômicos sugeridos na literatura para as fases líquidas do Ge [25].

A compressão da matéria leva primeiramente a um aumento na densidade do material, devido ao encurtamento das distâncias interatômicas, tendo como consequência a alteração das interações entre os elementos que constituem a matéria. Dessa maneira, são produzidas modificações nos estados eletrônicos, nas ligações químicas e no nível de empacotamento dos compostos, proporcionando a obtenção de propriedades e características físicas distintas daquelas em condições ambientes.

Atualmente, grandes esforços experimentais vêm sendo feitos para determinar corretamente as pressões de transição de fase e as equações de estado, visando discriminar teorias de cálculo *ab initio* ou fornecer uma boa parametrização para modelos semiempíricos. Para tornar possível a previsão das pressões de transições de fase, a estrutura das fases envolvidas tem que ser conhecida. Além disso, como metaestabilidade de fases é um evento comum, o estudo da transição reversa é necessário para delimitar, no caso de histereses, o intervalo de pressão onde a transição de fase acontece.

A energia livre de Gibbs nos fornece uma boa referência do que ocorre em um material quando submetido à pressão sem variação de número de moles e a temperatura constante. A variação de energia de Gibbs pode ser escrita como:

$$dG = VdP - SdT \quad (2)$$

sendo:

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (3)$$

Como o volume é uma quantidade positiva, a energia livre deve aumentar com o aumento da pressão. Como o volume diminui com a pressão e em condição de equilíbrio estável:

$$\frac{\partial V}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (4)$$

segue que a derivada segunda de G em relação a P também deve diminuir com o aumento da pressão. Logo a variação de G para um dado material, numa única fase, submetido a um aumento de pressão hidrostática, num processo isotérmico, deve ser crescente e suave até um determinado valor (que por sua vez pode ser a energia de ativação para uma transição de fase, situação em que as duas fases tem a mesma energia livre). Vale a pena ressaltar que estrutura de defeitos (discordâncias e componente interfacial) diminui a densidade do material, e pode ser interpretado como um efeito de pressão negativa (aumento no volume). Logo, um material com esta característica,

quando comprimido e em curso de uma transição de fase, deverá primeiramente atingir a energia livre de Gibbs relacionada aos defeitos.

#### 1.4 Equação de estado de Birch–Murnaghan (EOS-BM).

Os trabalhos de G. Mie e E. Grüneisen [26] foram os pioneiros ao tratar da Física envolvida em uma equação de estado, a qual fornece a dependência funcional das variáveis termodinâmicas que caracterizam um estado específico de um dado sólido. A ideia central desses trabalhos baseia-se no fato de que as forças produzidas por trocas térmicas são idênticas às forças mecânicas, tanto que em todos os metais o coeficiente de expansão térmica é proporcional ao módulo de compressibilidade (módulo de Young). Quando o problema foi abordado novamente no século XX, o modelo teórico assumia que a lei de força entre os átomos nos metais era universal. A equação foi completamente compreendida somente quando Grüneisen escreveu seu terceiro artigo.

Recentemente, devido ao rápido avanço computacional e técnicas experimentais mais acuradas de altas pressões, o interesse pelas EOS foi renovado. Delas provêm importantes informações dos materiais quando submetidos a altas pressões. EOS são amplamente usadas em Geofísica, Engenharia, Física da Matéria Condensada entre outras áreas de pesquisa científica. Um progresso significativo pode ser encontrado na literatura, sobretudo nos últimos anos, no que diz respeito à descrição de propriedades da matéria condensada em termos de uma relação universal envolvendo um pequeno número de parâmetros. Especialmente, desde que Rose e colaboradores [27] propuseram que existe uma equação universal de estado válida para todos os tipos de sólidos, uma quantidade considerável de equações foram propostas.

Nesta tese de doutorado foi utilizada a EOS-BM (*Birch-Murnaghan*) [28]. Esta EOS decorre da teoria de Murnaghan de deformações não infinitesimais da energia de deformação de um sólido à temperatura constante [29], conhecida como tensões Eulerianas. Birch a obteve expandindo a energia  $U$  em série de Taylor, utilizando como parâmetro da expansão a deformação linear  $\epsilon$ , definida como:

$$\varepsilon \equiv -\frac{1}{2} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (5)$$

Tomando-se a expansão até terceira ordem e considerando que  $U(\varepsilon=0)=0$  e usando que:

$$P = - \left\{ \frac{\partial U}{\partial V} \right\}_T$$

a EOS-BM toma a seguinte forma:

$$p = \frac{3}{2} B_0 X^5 (X^2 - 1) \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) (X^2 - 1) \right\} \quad (6)$$

onde  $B_0$  e  $B_0'$  são o módulo de compressibilidade ou módulo de *bulk* e sua respectiva derivada. Para obter o módulo de *bulk* e sua derivada, esta equação deve ser ajustada a dados experimentais  $(V/V_0)^{-1/3}$  versus  $P(\text{GPa})$ .

### 1.5 Considerações sobre transformações de fase através da aplicação de altas pressões e/ou temperatura em sólidos.

A fim de compreender a formação de fases cristalinas e amorfas em alta pressões e/ou temperaturas, vamos considerar o caso mais simples, i.e., o de uma liga binária. Para a formação de fases cristalinas e/ou amorfas, as duas condições citadas na seção 1.2 devem ser satisfeitas.

Quando a alta pressão é aplicada em uma mistura binária de pós elementares, de alta pureza, no interior de um dispositivo de aplicação de alta pressão, ligações químicas defeituosas são formadas. Estas ligações químicas defeituosas são caracterizada por mudanças em seus ângulos e em seus comprimentos. Como resultado, uma considerável quantidade de energia é armazenada. Aumento adicional da pressão conduz a formação de pó compósito contendo elevado número de ligações químicas defeituosas. Introduzindo uma temperatura apropriada no processo, a energia térmica somada a energia liberada pela

eliminação das ligações químicas defeituosas (energia total) se torna a força motriz para a difusão atômica, promovendo reações de estado sólido, formando fase cristalina e/ou amorfa. Normalmente, a fase cristalina é a mesma produzida por métodos convencionais e termodinamicamente estável à temperatura e pressão ambiente. Entretanto, novas fases podem ser obtidas através de uma escolha conveniente de pressão e temperatura.

Quando alta pressão é aplicada a um monocristal ou a um composto massivo lacrado em dispositivo de aplicação de alta pressão, a desordem química induzida e o armazenamento de energia descritos no parágrafo anterior ocorrem. Com um aumento adicional de pressão, duas situações podem ocorrer: 1) as ligações químicas defeituosas se quebrarão, liberando a energia armazenada. Se o material é aquecido em uma temperatura apropriada, a energia térmica somada a energia liberada pela eliminação das ligações químicas defeituosas (energia total) se torna a força motriz para a difusão atômica, resultando na formação de uma ou mais novas fases cristalinas e/ou amorfas. 2) as ligações químicas defeituosas não se quebrarão. Nesta situação, apenas um rearranjo gradual das ligações químicas ocorre para minimizar a energia cristalina e uma nova fase é formada. Neste caso, a introdução de uma temperatura apropriada pode acelerar a formação da nova fase e diminuir a pressão em que ocorre a transformação de fase. A força motora para promover o rearranjo topológico de ligações químicas é a soma da energia térmica com aquela liberada das ligações químicas defeituosas. Se não ocorre a introdução de uma temperatura apropriada, a energia disponível para promover o rearranjo topológico (força motriz) é menor e a formação de uma nova fase ocorre a uma pressão mais elevada.

Quando a alta pressão é aplicada em um composto binário nanoestruturado lacrado em um dispositivo de aplicação de alta pressão, um comportamento diferente daqueles descritos anteriormente é observado. Isto acontece porque estruturalmente o MN é formado pela componente cristalina e pela interfacial, as quais já foram descritas anteriormente. Devido ao fato da componente interfacial ser formada por diferentes tipos de defeitos, a energia armazenada nesta componente é maior do que na componente cristalina. Assim, o aumento da pressão afeta primeiramente a componente interfacial, promovendo a gradual eliminação dos defeitos e a liberação da energia armazenada neles. Em adição, os átomos desta componente localizados perto das interfaces são

incorporados aos cristalitos, promovendo um crescimento desses cristalitos. Somente após esta etapa a pressão começa a afetar a componente cristalina, removendo tensões e microdeformações. Duas consequências são prontamente observadas: (1) uma melhoria na cristalinidade, e (2) um aumento no valor da pressão em que ocorre a primeira transformação de fase, i.e., da pressão atmosférica para a fase de alta pressão, quando comparada com aquela observada para o mesmo composto na forma massiva ou na forma de monocristal. Para as demais transições de fases ocorrendo em pressões mais elevadas, este efeito pode não ser observado. Devido ao fato de que a componente interfacial é composta de diferentes tipos de defeitos, diferentes regiões com diferentes composições estequiométricas podem estar presentes. Se não houver significativas diferenças entre as entalpias de formação de fases correspondentes a estas diferentes composições, mais de uma fase pode ser nucleadas quando a pressão é aplicada.



## Capítulo 2 – Métodos.

### 2.1. DRX

O método de DRX por pó foi desenvolvido independentemente por Debye e Scherrer (1916) e por Hull (1917). Seus trabalhos são considerados clássicos de onde provêm as bases da difração por pó. Hull por exemplo, descreve muito dos fatores experimentais, tais como filtros, importância do tamanho reduzido de partículas, rotação da amostra, a necessidade de orientação randômica dos cristalitos que compõem o pó, etc [30]. O aprimoramento desta técnica esta sempre em constante evolução, bem como na análise e interpretação dos dados. DRX é sem dúvida uma das técnicas mais poderosas e bem fundamentadas para caracterização estrutural de materiais, sendo utilizado amplamente em diversas áreas do conhecimento científico tal como a química inorgânica, mineralogia, metais, cerâmicas, polímeros e materiais orgânicos.

O método de difração por pó é considerada a melhor técnica para identificação de fases cristalinas, distinção entre estados cristalinos e amorfos, identificação de soluções sólidas, análise de microestrutura (tamanho de cristalito, tensões, falha de empilhamento, etc.). É também de grande utilidade na análise qualitativa e quantitativa de fases de misturas, determinação de diagrama de fases, isomorfismo, polimorfismo, medidas de parâmetros de rede e expansão térmica, orientação preferencial, acompanhamento de reações de estado sólido e estudos *in situ* de materiais em condições extremas de temperatura e pressão.

Nos trabalhos realizados nesta tese, a técnica de DRX foi utilizada em duas geometrias diferentes: geometria convencional, ou  $\theta$ - $2\theta$  e de transmissão.

#### 2.1.1 DRX utilizando geometria convencional.

A teoria básica que define o estudo de materiais cristalinos por DRX baseia-se no fato de que as distribuições espaciais dos elétrons no material definem diferentes planos atômicos. Estes planos espalham os raios X causando interferência construtiva e destrutiva, as quais se

manifestam no padrão de difração de raios X como máximos e mínimos. Para explicar a ocorrência desses máximos e mínimos escolheu-se a lei de Bragg, a qual pode ser deduzida da seguinte maneira: consideremos uma dada família de planos ( $h\ k\ l$ ) de um material, espaçados por uma distância denotada por  $d_{hkl}$ . Sobre estes planos incide um feixe de raios X fazendo um ângulo  $\theta$  com a superfície da amostra, como ilustrado na figura 3. Parte do feixe incidente reflete-se no primeiro daqueles planos, enquanto o restante penetra na estrutura e é refletido nos sucessivos planos.

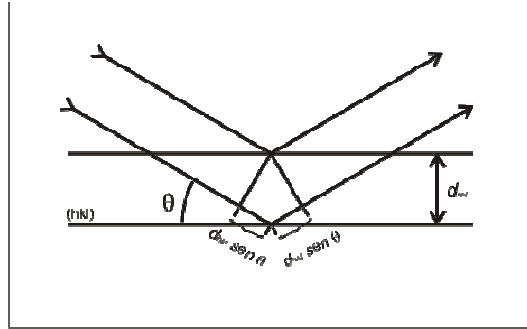


Figura 3. Visão geométrica da lei de Bragg.

Da figura, vemos que os caminhos óticos percorridos pelos raios X incidentes são diferentes. A diferença de caminho percorrido até chegar ao detector é  $\delta = 2d_{hkl}\sin\theta$ . Essa diferença de percurso gera uma diferença de fase  $\Delta\phi$  entre as ondas refletidas, a qual é dada por,

$$\Delta\phi = 2\pi \frac{\delta}{\lambda} \quad (7)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente. Para um cristal perfeito e infinito, haverá interferência construtiva somente quando  $\Delta\phi = 2\pi, 4\pi, 6\pi, \dots$ , i.e., quando  $\delta = n\lambda$ , sendo  $n$  um número inteiro. Caso contrário, se  $\delta \neq n\lambda$ , a interferência é destrutiva e a intensidade do feixe difratado é nula. Assim, a condição para ocorrer interferência construtiva, também conhecida como Lei de Bragg é:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (8)$$

Isto significa que o padrão de difração de raios X mostrará picos somente para valores de  $\theta$  iguais a:

$$\theta = \arcsen\left(\frac{n\lambda}{2d_{hkl}}\right) \quad (9)$$

Como exemplo, a figura 4 mostra o esquema de um padrão DRX para um cristal perfeito.

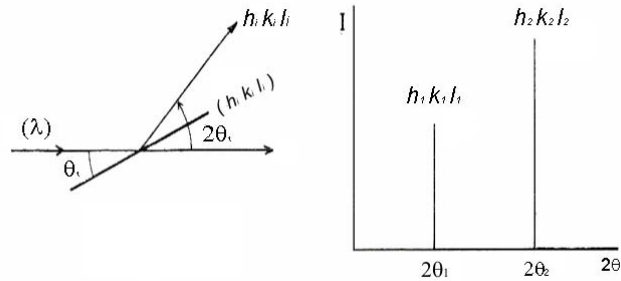


Figura 4. Ilustração de um padrão de difração de raios X para um cristal perfeito.

A figura 5 mostra um padrão DRX para cristais reais. Desta figura é observado que os picos possuem a forma de uma função Gaussiana e não de uma função delta como previsto pela equação (9). Assim, para valores ligeiramente diferentes dos ângulos de Bragg  $\theta_B$  também ocorre difração.

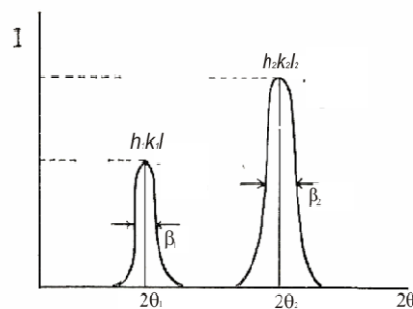


Figura 5. Formato do padrão de difração de raios X para os cristais reais.

Os fatores de Polarização e de Lorentz influenciam a intensidade do máximo de difração da seguinte forma:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (10)$$

Para uma compreensão mais detalhada, é preciso que se façam algumas considerações a respeito dos fenômenos envolvidos no processo de espalhamento de raios-X e também na estrutura dos cristais reais. Esta relação é considerada no método Rietveld (usado nesta tese de doutorado), uma vez que as larguras de linha se relacionam com características relevantes do material, como tamanho de cristalitos, por exemplo.

### 2.1.2 DRX por transmissão.

DRX por transmissão pode ser esquematizada como na mostrado figura 6. Um feixe de raios X atinge a amostra sendo difratado pelos planos atômicos (lei de Bragg) formando cones de luz. Portanto, para cada orientação onde há interferência construtiva será observado um anel no detector posicionado perpendicularmente ao feixe. Esses anéis são também chamados de anéis de Debye-Scherrer. O ângulo de espalhamento está relacionado com a distância  $d$  da amostra e o detector e o raio  $r$  do anel pela relação  $\tan 2\theta = r/d$ .

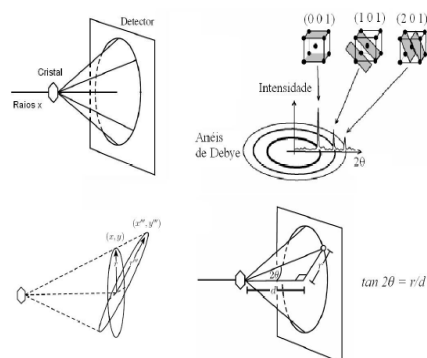


Figura 6. Esquema ilustrativo para DRX por transmissão.

Porém, na prática algumas limitações existem. Um detector nunca fica exatamente perpendicular ao feixe, assim como não é possível medir a distância exata entre a amostra e o detector. Portanto, o que se faz para contornar erros sistemáticos desta natureza é calibrar o sistema com uma amostra padrão, cujos picos são bem conhecidos e as correções de ordem geométrica são baseadas no fato que um círculo de Debye deve ser estatisticamente perfeito. Após isso é feita uma integração azimuthal da imagem em pixel convertendo-a para uma curva  $\theta$ - $2\theta$ . As integrações azimuthais foram feitas nesta tese através do programa fit2D [31].

## 2.2. DRX sob pressão utilizando célula de bigornas de diamante.

Experimentalmente estudos que envolvem altas pressões são frequentemente confrontados com dificuldades práticas que dificultam as medidas. Dentre elas podemos citar o reduzido volume de amostra, meios transmissores de pressão, absorção de raios X nas janelas óticas do aparato experimental e técnicas de medida da pressão aplicada. A superação dessas dificuldades tem impulsionado avanços científicos tanto na área tecnológica como em pesquisa básica. Novas técnicas experimentais para medidas com luz síncrotron tem permitido

significante progresso na qualidade das informações estruturais em amostras sob altas pressões. Medidas de DRX em função da pressão permitem observar precisamente o comportamento estrutural da matéria. No que tange às transições de fase, pode-se dizer que é a técnica mais direta e completa. Além de transições estruturais, é possível verificar se o material possui ETT [32] a qual está correlacionada com modificações na superfície de Fermi, que por sua vez influencia fortemente as propriedades de transporte [7]. Aplicando modelos termodinâmicos semiempíricos, como a equação EOS-BM, pode-se calcular o módulo de compressibilidade e a sua derivada da fase estudada.

A célula de bigornas de diamante (DAC- *diamond anvil cell*) é o mais poderoso dispositivo aplicação de alta pressão, que completou 50 anos de evolução no ano de 2008 [33, 34] e continua em dinâmico processo de aperfeiçoamento. Este dispositivo tem ajudado físicos, químicos, engenheiros e geocientistas em pesquisa avançada de materiais. O uso da DAC permite alcançar pressões de até uma centena de GPa em condições hidrostáticas [35]. Para atingir pressões tão altas é necessário se valer do fato de que quanto menor a área de atuação, maior será a pressão aplicada ( $P=F/A$ ). Por isso, o uso da DAC diminuiu consideravelmente a quantidade de amostra utilizada, sendo esta da ordem de microgramas. Consequentemente, uma das grandes realizações da Física de Altas Pressões foi justamente, o desenvolvimento e a implementação de uma série de técnicas analíticas para utilização em conjunto com a DAC. Dessa forma, apesar da reduzida quantidade de amostra, hoje é possível realizar, *in situ*, com a DAC, uma série de medidas espectroscópicas (espectroscopia Raman, Brillouin e absorção no infravermelho), medidas elétricas (resistividade e efeito Hall), magnéticas (com câmaras especialmente confeccionadas com ligas de Cu-Be), ressonância magnética nuclear, DRX por dispersão em energia e dispersão angular, entre outras. Numa DAC, os diamantes têm suas extremidades lapidadas paralelamente à base (mesa), até um diâmetro de cerca de 500  $\mu\text{m}$  (culassa) (figura 7). Todas as dimensões do diamante variam conforme sua utilização. Por tratar-se do material mais duro conhecido, o diamante é uma excelente escolha para as bigornas, em substituição ao aço ou mesmo metal duro, utilizados nos sistemas geradores de altas pressões de grande volume. A escolha do tipo de diamante a ser usado na DAC depende da técnica experimental a que ela se destina [36]. Por exemplo, para medidas de DRX, a abertura angular deve ser a maior possível, fato que exige altura

limitada (diamante do tipo Boehler) [37]. Para espectroscopia Raman é fundamental que o diamante seja o mais puro e perfeito possível. A topologia do diamante também deve ser melhorada para medidas mais sensíveis tais como EXAFS e de dicroísmo magnético polarizado. Porém, essas modificações reduzem a faixa de pressão de utilização por tornar o diamante mais frágil.

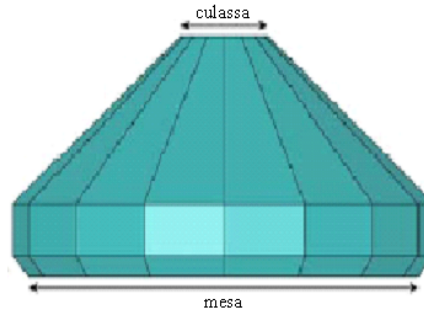


Figura 7. Ilustração de diamante lapidado para uso em células de alta pressão do tipo DAC.

A figura 8 ilustra uma DAC fechada e inundada com um meio transmissor de pressão. Os meios de transmissão podem ser líquidos: óleo silicone, mistura metanol-etanol-água (16:3:1); ou gasosos: Ar, Ne, Xe, He, H, etc. Os meios gasosos são mais versáteis e permitem chegar até uma centena de GPa em condições hidrostáticas [36]. Para verificação do fechamento da célula é observada a redução do diâmetro do furo na junta. Junto com a amostra, um pequeno cristal de rubi esférico é posto no orifício da junta metálica. A fluorescência do rubi é fortemente dependente da pressão aplicada e possibilita medidas precisas da pressão no interior da DAC com resolução de aproximadamente 10 MPa [38]. A pressão então pode ser determinada através da seguinte relação:

$$P \text{ (GPa)} = 380.8[(v/v_o)^5 - 1] \quad (11)$$

onde  $v$  é o número de onda referente a primeira linha,  $R1$ , e  $v_0$  seu respectivo valor em condições ambientes [39].

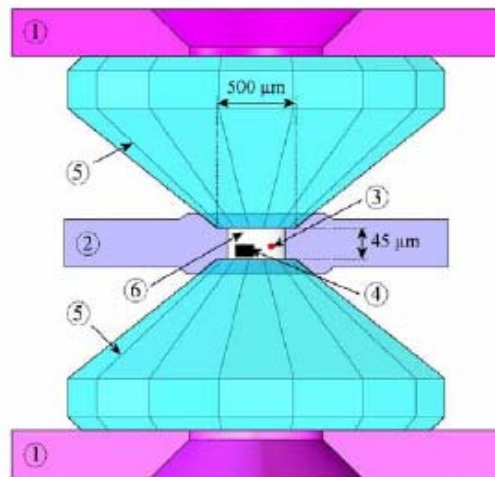


Figura 8. Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamantes (DAC): 1) suporte do diamante com acesso óptico; 2) junta metálica com orifício; 3) esfera de rubi; 4) amostra; 5) diamantes; 6) meio transmissor de pressão.

Na maioria das DAC's existentes, a força é gerada e transmitida por um sistema mecânico, o que desloca um pouco a amostra quando a pressão é modificada, e não permite um controle sensível na variação da pressão aplicada. Nos resultados desta tese, foi utilizada uma célula de bigornas de diamantes à membrana ou MDAC (*MDAC- membrane diamond anvil cell*) do tipo Chervin [40], ilustrada na Figura 9. Na MDAC a força nos diamantes é gerada ao inflar a membrana com gás He. A membrana é um anel feito de CuBe ou aço inoxidável moldado e soldado no suporte rígido. A membrana tem uma área efetiva de cerca de  $10 \text{ cm}^2$ , a qual fornece um fator multiplicador de cerca de 4000, se considerarmos um diamante com diâmetro de 0.5 mm. Para uma pressão de 10 MPa na membrana, a pressão na amostra será de 40 GPa [40].



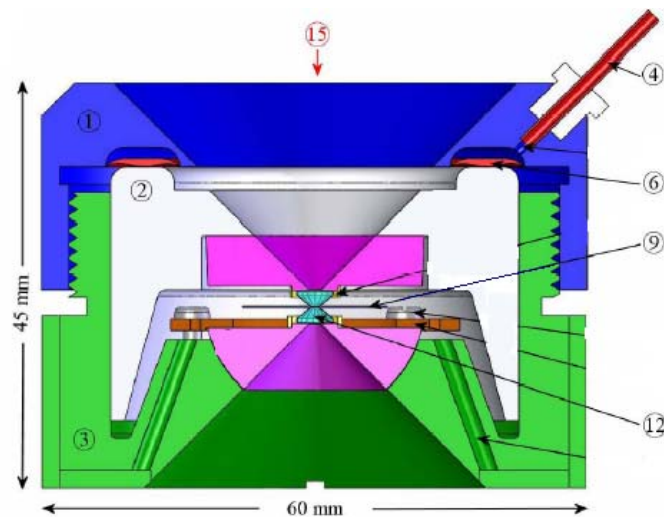


Figura 9. Esquema ilustrativo da MDAC: 1)Capô; 2)pistão; 3)corpo; 4)capilar; 6) membrana; 9)gaxeta; 12)diamantes; 15)abertura da célula (acesso óptico).

Na Figura 10 vemos um típico padrão de difração por transmissão. Os anéis concêntricos contínuos correspondem à interferência construtiva no feixe difratado pelo silício. Os pontos vistos com índices de Müller bem definidos são provenientes dos cristais de diamante e argônio cristalizado, os quais não possuem planos orientados estatisticamente distribuídos como em um pó. Nesse padrão pode-se ver que o argônio é o transmissor de pressão e a pressão na célula é pelo menos maior que 1.3 GPa, pois o argônio transita da forma gasosa para um cristal de simetria cúbica. Vale lembrar que mesmo nessas condições, tanto o Ar como o Ne continuam proporcionando condições hidrostáticas por se tratar de estruturas altamente compressivas ( $B_0$  da ordem de 1 GPa).

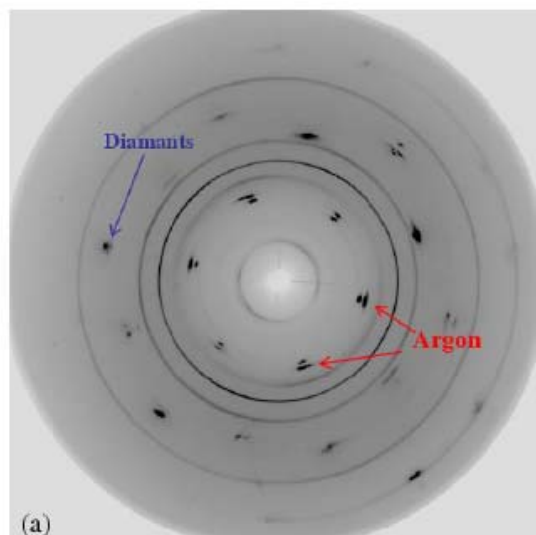


Figura 10. DRX por transmissão do silício padrão no interior de uma célula de diamante cujo meio transmissor de pressão é o argônio.

Todas as medidas experimentais de altas pressões utilizadas nesta tese foram coletados em 2009, através do projeto CAPES/COFECUB-559/07, em Trieste (Itália) e Paris (França) pelo Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza durante seu estágio de doutorado-*sandwich* na França. Assim este trabalho de doutorado teve como um dos objetos de trabalho o aprendizado no que tange o tratamento dos dados coletados em altas pressões. Para maior entendimento do aparato experimental utilizado para a obtenção das medidas de altas pressões que foram objeto de estudo nesta tese, recomenda-se a leitura da referência [41].

Medidas de DRX *in situ* foram adquiridas no laboratório de luz síncrotron ELETTRA, situado na cidade de Trieste, Itália. A linha de XRD do ELETTRA foi projetada para produzir um feixe de alto fluxo de fótons monocromatizados com energia entre 4 e 25 keV. O meio transmissor de pressão usado nas medidas foi gás Neônio. Foi utilizado um detector de imagem plana de 345-mm da marca Mar Research. As

distâncias e distorções geométricas dos anéis de Debye-Scherrer foram calibradas fazendo uso da difração do Si padrão realizado nas mesmas configurações do restante das medidas. O comprimento de onda usado foi de  $\lambda = 0.68881 \text{ \AA}$ . Para cada coleta o detector ficou exposto 10 minutos ao feixe difratado.

Medidas de ER sob pressão foram realizadas no Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Paris VI, França, usando uma célula de bigorna de diamantes à membrana. As pontas de atuação dos diamantes possuíam  $400 \text{ }\mu\text{m}$  de diâmetro. O meio transmissor de pressão usado nas medidas foi gás Neônio, carregado a pressão de aproximadamente 160 MPa por um método opticamente monitorado. Foi utilizado laser de  $\text{Ar}^+$  (514.5 nm) com foco de  $5 \text{ }\mu\text{m}$  e potência de  $400 \text{ }\mu\text{W}$  na entrada da célula. Estas medidas foram realizadas em geometria de retro-espalhamento e à temperatura ambiente usando espectrômetro triplo Raman Jobin-Yvon T64000 acoplado a um detector CCD resfriado a nitrogênio líquido. O tempo de aquisição de cada medida foi de 30 minutos, sendo que a cada nova calibragem de pressão, duas medidas eram realizadas a fim de melhorar a relação sinal-ruído dos dados.

### **2.3. Método de Rietveld (MR) para refinamento estrutural a partir de padrões DRX de substâncias policristalinas.**

Usualmente, monocristais são usados para a determinação de estruturas de cristais. Porém, a maioria dos materiais é encontrada na forma de pós. Para tentar resolver essa dificuldade Hugo Rietveld desenvolveu um método que ficou conhecido como MR [42, 43] para determinar e refinar estrutura cristalina de materiais a partir de padrões de DRX obtidos de materiais policristalinos. Este método está baseado em ajuste através do método dos mínimos quadrados. A função de minimização é dada pela expressão:

$$S_y = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (12)$$

onde  $y_i$  e  $y_{ci}$  representam as intensidades medida e calculada ponto a ponto, respectivamente. A função  $\omega_i = 1/y_i$  é um fator peso.

Nesta tese o MR, implementado no programa interativo GSAS (*General Structure Analysis System*) [44], foi usado para o refinamento

simultâneo de vários parâmetros estruturais, tais como parâmetros de rede e ângulos internos da célula unitária ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ), posições atômicas dos átomos da base ( $x, y, z$ ), ocupação dos sítios, análise de microestrutura (microdeformação de rede, tamanho de cristalito, etc). O refinamento é feito usando como dados de entrada, o padrão de difração medido para a amostra e as informações cristalográficas da fase a ser simulada. Utilizar dados de boa qualidade, onde os picos de difração devem ser representados por no mínimo dez pontos acima da largura a meia altura (FWHM- *Full Width Half Maximum*), e ser o incremento de  $2\theta$  constante, são os pré-requisitos básicos para o refinamento Rietveld, além é claro do conhecimento de cristalografia.

## 2.4 Comentários sobre as principais grandezas presentes no MR.

### 2.4.1 Intensidade calculada $y_{ci}$

A intensidade calculada  $y_{ci}$  representa à somatória da sobreposição de picos descrita por uma função de forma e posição de pico. Esta função é governada pelos valores refináveis dos parâmetros de rede da célula unitária, pela FWHM e pela intensidade integrada de cada pico que por sua vez depende do fator de estrutura e, consequentemente dos parâmetros atômicos.

A intensidade de cada ponto do perfil é descrita pela equação:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S J_h Lp_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi}, \quad (13)$$

onde  $\phi_{rsi}$  é a correção de rugosidade superficial no ponto  $i$ ,  $S$  é o fator de escala,  $J_h$  é a multiplicidade da reflexão,  $Lp_h$  é o fator de polarização e de Lorentz,  $F_h$  é o fator de estrutura,  $G_{hi}$  e  $a_{hi}$  são os valores da função de perfil e da função de assimetria do  $i$ -ésimo ponto respectivamente,  $P_h$  é a função para corrigir a orientação preferencial e,  $y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo do  $i$ -ésimo ponto. Na equação acima está sendo considerado que apenas um pico de Bragg está contribuindo para a intensidade neste ponto. Entretanto, a superposição de picos é muito comum e nesse caso, uma maneira mais geral de calcular  $y_{ci}$  é:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S \sum_h J_h Lp_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi}. \quad (14)$$

Nesta expressão todas as reflexões que contribuem para cada ponto estão sendo consideradas. Também é comum a presença de mais de uma fase e, pode acontecer que a intensidade de cada ponto tenha uma contribuição de picos superpostos pertencentes as demais fases. Neste caso, mais uma somatória deve ser incluída à equação para levar em conta a superposição provocada por todas as fases cristalinas presentes na amostra [43]. A equação atualmente utilizada no método Rietveld é:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} Lp_{h\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi} a_{h\phi} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (15)$$

Considerando que as partículas de todas as fases estão aleatoriamente distribuídas pela amostra, então a rugosidade superficial deve ser tratada como uma característica da amostra e não da fase, por isto ela não é levada em conta dentro das somatórias.

#### 2.4.2. Fator de Estrutura

Refinar o fator de estrutura cristalina significa variar parâmetros estruturais e parâmetros de temperatura, de maneira a se obter um melhor ajuste com os dados experimentais.

O fator de estrutura carrega informações sobre a multiplicidade  $n_j$  e deslocamento atômico  $B$ . De uma forma mais abrangente, o fator de estrutura é escrito como:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r e^{2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})} \quad (16)$$

onde  $f_j$  é o fator de dispersão atômica, o qual é dado pela equação:

$$f_j = f_{j0} e^{-B_j (\sin \theta / \lambda)^2} \quad (17)$$

onde  $B_j$  é o fator de temperatura do átomo  $j$  que contribui para a largura de linha do perfil de ajuste.

Quando feixes refletidos por diversos planos estruturais se superpõem em um único pico de difração, ocorre um aumento na intensidade deste pico. Este fato é levado em conta pelo fator de multiplicidade de reflexão no fator de estrutura.

### 2.4.3. Rugosidade Superficial

A rugosidade superficial é uma propriedade macroscópica da amostra e seus efeitos no padrão de DRX podem ser confundidos com aqueles devido aos deslocamentos atômicos,  $B_{0j}$ . Além dos deslocamentos causados nas posições dos picos, o efeito da rugosidade também é observado nas intensidades relativas dos picos. Sua influência nas intensidades varia com  $\sin \theta$  de acordo com a expressão:

$$I = Ce^{-\frac{D}{\sin \theta}}, \quad (18)$$

onde  $C$  e  $D$  são variáveis ajustáveis. O efeito se torna importante em altos ângulos. Porém, é difícil separar a contribuição dos efeitos de rugosidade superficial e deslocamentos atômicos em temperaturas médias e altas. Vamos supor um refinamento sendo realizado com dados de difração de raios X de uma amostra com rugosidade superficial relevante. Se o efeito da rugosidade superficial não estiver sendo considerado no refinamento, então o deslocamento atômico irá convergir para um valor muito baixo de modo a aumentar a intensidade a alto ângulo. Isso é particularmente problemático se o objetivo do refinamento é a análise quantitativa de fases.

### 2.4.4. Função Perfil

A função de perfil  $G$  é usada para descrever a forma dos picos presentes no padrão de difração. Alguns parâmetros, como por exemplo, os parâmetros térmicos, são sensíveis à escolha dessa função. Assim  $G$  deve ser escolhida adequadamente. Dentre as funções  $G$  disponíveis no MR, as quais são todas baseadas principalmente nas distribuições Lorentzianas e Gaussianas, uma das mais utilizadas é a função Pseudo-Voigt ( $p-V$ ), a qual foi utilizada nos refinamentos realizados nesta tese, que é descrita pela expressão:

$$(p - V) = \eta L + (1 - \eta)g, \quad (19)$$

onde  $\eta = NA + NB \cdot (2\theta)$ , sendo  $NA$  e  $NB$  parâmetros refináveis e positivos,  $L$  e  $g$  são as funções de Lorentz e Gauss, respectivamente e, são definidas por:

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_h} \left[ \frac{1 + C_1 (2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right]^{-1} \quad \text{e} \quad g = \sqrt{\frac{C_0}{\pi H_h^2}} e^{\left[ \frac{-C_0 (2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right]} \quad (20)$$

onde  $H_h$  é a largura total a meia altura do pico (FWHM) e  $h=(h \ k \ l)$  denota o plano considerado,  $C_0=4\ln 2$  e  $C_1=4$  são constantes de normalização,  $2\Delta\theta_{ih}$  é a distância em graus ( $2\theta$ ) da posição do pico de Bragg até o  $i$ -ésimo ponto onde a intensidade está sendo calculada, e pode ser negativa ou positiva se o ponto  $i$  está do lado de mais baixo ou mais alto ângulo, respectivamente. A largura a meia altura,  $H_h$ , varia com  $2\theta$  devido às características físicas da amostra. Na função  $p$ - $V$  o alargamento é descrito por:

$$H = (U \cdot \text{tg}^2 \theta + V \cdot \text{tg} \theta + W)^2, \quad (21)$$

onde  $U$ ,  $V$  e  $W$  são parâmetros refináveis.

#### 2.4.5. Função Background

No programa GSAS a função *background* utilizada foi a função *Shifted Chebyshev* [44]. Esta função é polinomial com termos de até trigésimo sexto grau. Em todos os refinamentos estruturais realizados nesta tese, o grau máximo para a função background foi de seis (6) termos. Com o refinamento da função background, as intensidades ( $y_i$ ) são corrigidas e esta contribuição é removida das intensidades. Porém, se a amostra é mal cristalizada ou possui uma quantidade significativa de fase amorfa o refinamento do background pode ficar prejudicado, sendo necessário apelar para um polinômio de maior grau na função *background*.

## 2.5. Cálculo do tamanho médio de cristalitos e microdeformação.

Após o refinamento da estrutura, são obtidos os parâmetros de rede, largura total a meia altura dos picos de difração, ângulo de difração, densidade, percentual de fases e coordenadas atômicas refinadas. A análise da microestrutura, tamanho médio de cristalitos e estrutura de defeitos de materiais nanoestruturados podem ser calculados usando a relação de Williamson-Hall: [42]

$$\left( \frac{\beta_t \cos \theta}{A\lambda} \right)^2 = \frac{1}{\langle d \rangle^2} + \sigma_p^2 \left( \frac{\sin \theta}{A\lambda} \right)^2, \quad (22)$$

onde  $\beta_t$  é largura total a meia altura,  $\theta$  é o ângulo de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $A$  é uma constante,  $\langle d \rangle$  é o tamanho médio dos cristalitos e  $\sigma_p$  é a microdeformação da rede cristalina. Uma linearização gráfica desta relação conduz aos valores de  $\langle d \rangle$  e  $\sigma_p$  para a estrutura em questão. Vale salientar que a fórmula de Scherrer:

$$\langle d \rangle = A\lambda / \beta_t \cos \theta \quad (23)$$

é uma particularização da equação Williamson-Hall, a qual desconsidera a microdeformação ( $\sigma_p=0$ ) na rede cristalina. É importante ressaltar que o alargamento dos picos causado pela microdeformação é extremamente importante, porém a dificuldade de separar corretamente sua contribuição dos outros fatores causadores de alargamento, como o tamanho de cristalito e a largura de linha (resolução) instrumental, faz com que seu tratamento seja negligenciado em grande parte dos estudos envolvendo determinação estrutural por DRX. A fim de contornar esse problema considera-se um padrão bem cristalizado (teoricamente livre de defeitos e deformações) como padrão interno ao refinamento. Este procedimento é adotado nos refinamentos realizados com o *software* GSAS [44].

## 2.6. ER.



ER se baseia no espalhamento inelástico de luz pela matéria. Quando uma amostra é irradiada por fótons de luz (em geral usa-se um laser), elétrons de átomos da amostra podem ser excitados para um estado eletrônico virtual e, em seguida decai para um estado de menor energia com a emissão de um fóton de luz, cuja energia é ligeiramente diferente da energia do fóton de luz incidindo na amostra. De acordo com as leis de conservação de momento e da energia, quando um processo de espalhamento de fótons não é elástico, a diferença de energia entre o fóton espalhado e o fóton incidente está associada com a energia de vibração de conjuntos de átomos ou de moléculas da amostra.

Do ponto de vista da Física clássica, quando uma molécula é irradiada por uma onda eletromagnética (VIS-UV), ocorrerá uma polarização induzida (P) na amostra, a qual é dada pela expressão:

$$P = \chi E, \quad (24)$$

onde  $E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$  é o campo elétrico da onda eletromagnética incidente de frequência  $\nu_0$  e,  $\chi$  a susceptibilidade elétrica molecular (constante para efeitos de óptica linear). Agora assumindo que  $\chi$  varia com a agitação molecular e é definida como,

$$\chi = \chi_0 + \left( \frac{\delta\chi}{\delta Q_j} \right) + \dots \quad (25)$$

onde  $Q_j$  são os modos normais de vibração molecular, igual a  $3N-6$  para uma molécula contendo  $N$  átomos (ou  $3N-5$  para uma molécula linear) e é dado por

$$Q_j = Q_j^0 \cos(2\pi\nu_j t), \quad (26)$$

onde  $\nu_j$  é a frequência característica do  $j$ -ésimo modo normal de vibração molecular. Para pequenas amplitudes de vibração  $\chi$  pode ser aproximado por uma função linear  $Q_j$  de maneira que

$$P = \chi_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + E_0 Q_j^0 \left( \frac{\delta\chi}{\delta Q_j} \right) \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_j t). \quad (27)$$

Usando uma relação trigonométrica que relaciona multiplicação de duas funções cossenos, P pode ser escrita como:

$$P = \chi_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \dots \quad \text{Rayleigh} \quad (28)$$

$$\dots + E_0 Q_j^0 \left( \frac{\delta\chi}{\delta Q_j} \right) \cos[2\pi(\nu_0 t - \nu_j)t] + \dots \quad \text{Raman Stokes} \quad (29)$$

$$\dots + E_0 Q_j^0 \left( \frac{\delta\chi}{\delta Q_j} \right) \cos[2\pi(\nu_0 t + \nu_j)t] \quad \text{Raman Anti-Stokes} \quad (30)$$

A equação (27) mostra que a onda eletromagnética espalhada é composta por três termos com frequências de oscilação diferentes. O primeiro termo da equação, espalhamento Rayleigh, tem a mesma frequência da onda eletromagnética incidente (espalhamento elástico) e a magnitude é proporcional a  $\chi_0$ , enquanto que no segundo e terceiro termos, espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes, a frequência de oscilação da onda eletromagnética espalhada é diferente da frequência da onda eletromagnética incidente (espalhamento inelástico). No processo de espalhamento Raman do tipo Stokes, a molécula sai do estado fundamental de vibração para um estado excitado de vibração, enquanto que no processo de espalhamento do tipo Anti-Stokes o inverso ocorre. Para que seja possível observar modos Raman ativos é necessário que  $\left( \frac{\delta\chi}{\delta Q_j} \right)$  seja diferente de zero. Uma regra de seleção mais refinada só pode ser obtida através de considerações envolvendo mecânica quântica.

A figura 11 ilustra o diagrama energético para o espalhamento Rayleigh, Anti-Stokes e Stokes:

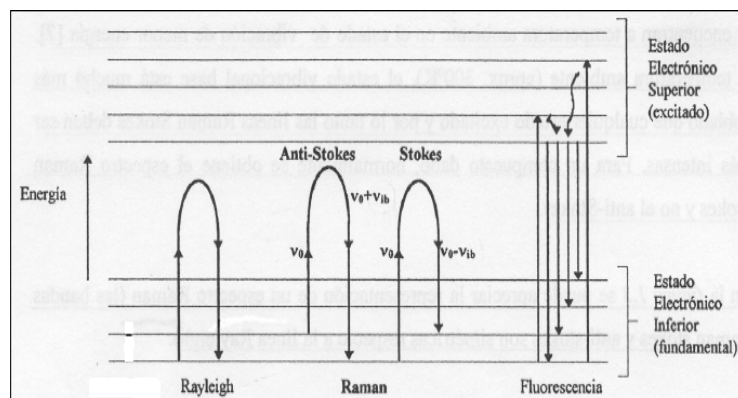


Figura 11. Diagrama energético, onde as linhas horizontais representam distintos estados vibracionais e as diferentes transições entre estados energéticos para diferentes interações luz-matéria.

A frequência dos modos de vibração Raman (Stokes e anti-Stokes) está diretamente relacionada às forças restauradoras e, portanto aos potenciais interatômicos, ou seja, a frequência dos modos vibracionais medidos fornece indicações sobre as forças interatômicas envolvidas em uma dada vibração. Uma vez que o vetor de onda da luz incidente é muito pequeno quando comparado às dimensões da zona de Brillouin, a luz irá interagir somente com modos na primeira zona de Brillouin. O número de modos observados depende do número de átomos na célula unitária e da simetria do cristal. É possível prever quais modos de vibração serão ativados pela incidência de um feixe de radiação sobre uma amostra orientada. As relações de simetria representadas por um tensor Raman e as polarizações da radiação incidente e espalhada denominam-se regras de seleção e permitem deduzir os resultados experimentais.

As análises dos espectros Raman experimentais permitem identificar modos vibracionais de fases cristalinas e identificar material não reagido ou presença de óxidos. Além disso, qualquer efeito que altere o espaçamento de rede (expansão ou contração devido às tensões e/ou tratamentos térmicos) resultará em mudanças nas frequências onde os modos Raman ocorrem [45]. Estas características tornam esta técnica

extremamente útil quando são realizadas medidas Raman *in situ* em função da pressão.

## **2.7. DSC.**

DSC é um método de medida bem estabelecido e usado em diferentes áreas de pesquisa científica. Medidas DSC permitem investigar a evolução térmica dos materiais e também avaliar grandezas como pureza, capacidade térmica, calor de transição, transições vítreas, relaxações térmicas e suas respectivas entalpias. As curvas DSC também servem para identificar substâncias não reagidas, construir diagrama de fases e determinar graus de cristalinidade dos materiais.

A célula DSC (TA *instruments*, modelo 2010) utilizada nesta tese é constituída por um cilindro de prata (forno) que transfere calor para a amostra e para a amostra referência, através de um disco de Konstantan. Gás inerte é inserido dentro do forno a fim de evitar processos de oxidação no sistema. A amostra e a amostra referência são mantidas em uma plataforma elevada do disco de Konstantan. Em cada plataforma existe um disco fino de cromo. Fios de cromo e alumínio conectados ao conjunto Konstantan-cromo formam os termopares que monitoram diretamente a temperatura das amostras. Nesta tese foram utilizadas placas de alumínio para amostra e uma placa vazia para referência, N<sub>2</sub> como gás inerte e taxa de aquecimento variando entre 5 e 50 °C/min.

## **2.8. TO.**

Medidas de TO permitem obter espectros de transmitância óptica de materiais em função da energia. A região do espectro onde é mínima a transmitância mostra a energia de *gap* do material. Nesta tese foi utilizado um espectrômetro óptico da marca Bruker, modelo Vertex 70, operando na região do infravermelho. Três medidas consecutivas foram realizadas, a fim de melhorar a relação sinal ruído, entre as energias de 0.10 e 0.13 eV.

### Capítulo 3 – Resultados alcançados para a liga FeSb<sub>2</sub>

#### 3.1. Procedimento de produção da liga FeSb<sub>2</sub>.

Uma mistura binária com estequiometria FeSb<sub>2</sub> contendo os pós de Ferro (Aldrich, pureza 99,999 %) e Antimônio (Alfa Aesar, pureza 99,999 %) foi lacrados em um cilindro de aço inoxidável, sob uma atmosfera de Argônio, juntamente com várias esferas maciças também de aço inoxidável. A relação entre a massa das esferas para a massa total da mistura dos pós (BPR) foi de 7:1. O cilindro foi montado em um moinho de alta energia e após 32 horas de moagem a amostra como moída teve sua estrutura identificada como sendo ortorrômbica, S.G: Pnnm. O padrão DRX medido mostrou excelente concordância com aquele dado no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) [46], código 41727. A formação durante o processo de MM de uma fase amorfa e de antimônio (Sb) não reagido foi também observada. Após 32 h de moagem medidas DSC foram realizadas e baseado nelas dois tratamentos térmicos foram realizados na amostra como moída. O primeiro em 250 °C e o segundo em 400 °C. Medidas de ER e TO complementaram o estudo óptico e térmico deste MN com propriedades termoeletricas. A seguir é realizado a descrição dos resultados alcançados para a liga FeSb<sub>2</sub> nas condições ambientes.

#### 3.2. Resultados alcançados para a liga FeSb<sub>2</sub> nas condições ambientes.

A figura 12 mostra o Padrão DRX, obtido com um difratômetro Rigaku mini-flex equipado com um tubo de Cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), para a liga FeSb<sub>2</sub> após 32 h de moagem. O MR [42] foi utilizado para refinamento estrutural, através do *software* GSAS [44]. Além da fase majoritária ortorrômbica FeSb<sub>2</sub>, S.G Pnnm, picos de difração de Sb não reagido, S.G R-3mh, (ICSD código 9859) e uma fase amorfa foram observados.

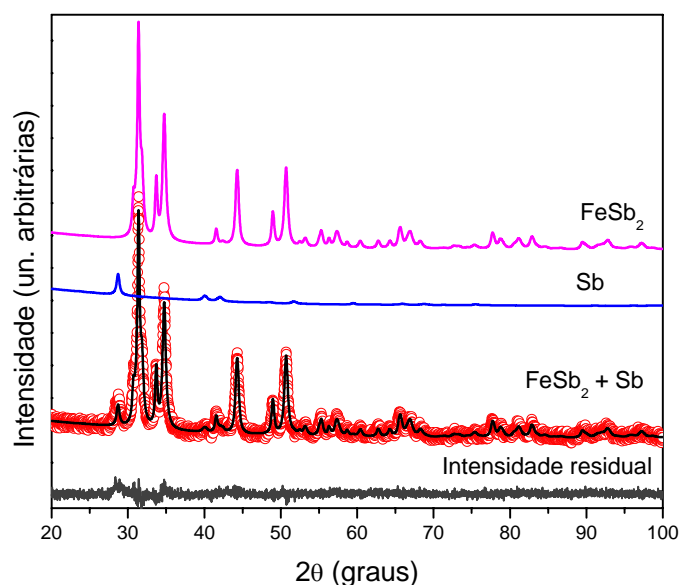


Figura 12. Padrão DRX obtido para a liga FeSb<sub>2</sub> após 32 h de moagem juntamente com o padrão experimental (círculos abertos), simulados (linhas sólidas) e a intensidade residual.

As informações estruturais para as fases FeSb<sub>2</sub> e Sb dados no ICSD foram utilizados como dados de entrada para a realização do refinamento estrutural. Devido ao fato que a componente interfacial e a fase amorfa contribuem com espalhamento difuso no padrão de DRX, suas contribuições foram consideradas como pertencentes ao *background*, ou seja, nenhuma manipulação foi feita no padrão experimental a fim de retirar suas contribuições. A figura 12 mostra a melhor simulação realizada, onde os seguintes parâmetros de rede foram obtidos:  $a = 5.8246 \text{ \AA}$  ( $5.8328 \text{ \AA}$ ),  $b = 6.5380 \text{ \AA}$  ( $6.5365 \text{ \AA}$ ),  $c = 3.2108 \text{ \AA}$  ( $3.1973 \text{ \AA}$ ) para a fase FeSb<sub>2</sub> e  $a = 4.3003 \text{ \AA}$  ( $4.3070 \text{ \AA}$ ),  $c = 11.3088 \text{ \AA}$  ( $11.2730 \text{ \AA}$ ) para o Sb não reagido. Os valores entre parênteses são aqueles disponibilizados para os parâmetros de rede dados pelos códigos

ICSD para a fase FeSb<sub>2</sub> e Sb, respectivamente. As coordenadas atômicas refinadas para a fase FeSb<sub>2</sub> são dadas na tabela 1.

átomo	Sítio wickoff	X	Y	Z
Fe	2a	0	0	0
Sb	4g	0.1881	0.3563	0

Tabela 1. Coordenadas atômicas refinadas da liga FeSb<sub>2</sub> nas condições ambientes

Do refinamento estrutural, a quantificação para as frações volumétricas estimadas para as fases FeSb<sub>2</sub> e Sb foram 93 % e 7%, respectivamente. Os fatores de qualidade proveniente da simulação mostrada na figura 12 foram:  $wRp = 0.0670$  e  $Rp = 0.0529$ . Petrovic *et al.* [47] produziram a liga FeSb<sub>2</sub> no formato *single crystal* e encontraram 8% de Sb no formato não reagido.

O método de quantificação de fases recentemente desenvolvido pelos pesquisadores do LSCM [20, 21], visando estimar a fração volumétrica de componente cristalina e componente interfacial/ amorfa foi aplicado na amostra FeSb<sub>2</sub> como moída. Após a aplicação do procedimento descrito nas referências citadas, frações volumétricas de  $\approx 63\%$  e  $37\%$  foram estimadas para contribuição das fases cristalinas (FeSb<sub>2</sub> e Sb) e da fase amorfa, respectivamente. Levando em conta as frações volumétricas para as fases interfacial/amorfa e cristalina citadas, através de simples cálculos de equivalência é possível recalculas as frações volumétricas ocupadas pelas fases FeSb<sub>2</sub> e Sb na componente cristalina, as quais são  $58.6\%$  e  $4.4\%$ , respectivamente.

Quando o tamanho de cristalitos é menor que aproximadamente 100 nm alargamentos apreciáveis podem ser observados nos picos de DRX. Os picos mostrados na figura 12 estão com suas bases alargadas, indicando que os cristalitos têm dimensões nanométricas. O tamanho médio dos cristalitos da fase FeSb<sub>2</sub> foram calculados utilizando a expressão (23) e os dados ( $\theta$  e  $\beta_i$ ) provenientes do refinamento Rietveld, referente aos picos locados nas seguintes posições  $2\theta$ :  $31.37^\circ$ ,  $33.72^\circ$ ,  $34.74^\circ$ ,  $44.29^\circ$ ,  $48.98^\circ$  e  $50.70^\circ$ . O valor de 25 nm foi obtido, confirmando o caráter nanoestruturado da fase FeSb<sub>2</sub>.

A figura 13 mostra duas medidas consecutivas de DSC para a amostra como moída, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Para a primeira medida observa-se uma contínua absorção de energia até  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  que é atribuída a desorção de moléculas de água, ou difusão de átomos de Fe e Sb localizados na componente interfacial. Outros dois picos exotérmicos localizados em aproximadamente  $198$  e  $336\text{ }^{\circ}\text{C}$  são observados. O primeiro pico foi atribuído à nucleação de uma fase minoritária  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , como será mostrado mais tarde. O segundo pico é atribuído à cristalização da fase amorfa, formada durante o processo de MM. A cristalização da fase amorfa é confirmada em uma subsequente medida, como mostrado na figura 13.

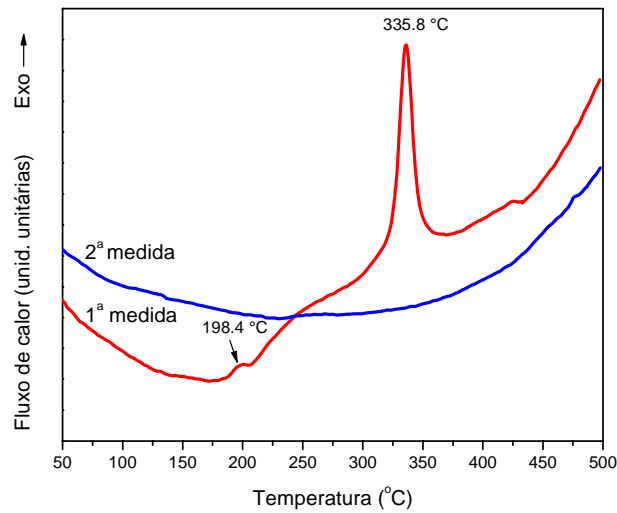


Figura 13. Curvas DSC para a liga  $\text{FeSb}_2$  moída por 32 horas.

A energia de ativação ( $E_a$ ) para a cristalização da fase amorfa foi calculada usando a equação de Kissinger: [48]

$$\ln\left(\frac{B}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{constante} \quad (31)$$

ln



Onde  $B$  é a taxa de aquecimento,  $R = 8.31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  é constante dos gases ideais,  $T_p$  é a temperatura do pico de cristalização para as taxas de aquecimento adotadas. Neste trabalho as  $T_p$  e as taxas de aquecimento foram:  $325.7^\circ\text{C}$  ( $2.5^\circ\text{C min}^{-1}$ ),  $330.0^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{C min}^{-1}$ ),  $335.8^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) e  $343.8^\circ\text{C}$  ( $40^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Usando os valores de  $B$  e  $T_p$  na equação (31) uma equação de reta linear pode ser aproximadamente obtida plotando  $\ln(B/T_p^2)$  versus  $1/T_p$ , como mostrado na figura 14. A partir da inclinação da reta um valor para  $E_a = 454.4 \pm 3.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  foi obtido.

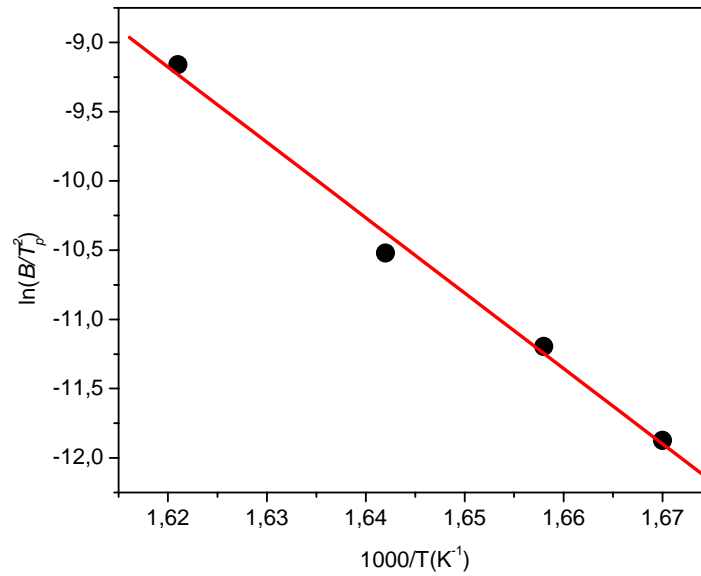


Figura 14. Pontos obtidos pela equação de Kissinger  $\ln(B/T_p^2)$  versus  $1/T$  usando as temperaturas e as taxas citadas acima.

O processo cinético de nucleação da fase amorfa foi estudado através do método de Avrami [49]. O parâmetro  $n_A$  fornece o mecanismo de nucleação da fase amorfa e pode ser obtido da seguinte equação:

$$n_A = \frac{2.5RT_p^2}{\Delta T E_a} \quad (32)$$

Onde  $\Delta T$  é a FWHM do pico de cristalização,  $R$ ,  $T_p$  e  $E_a$  já foram parâmetros definidos na equação 31. A fim de obter valores precisos para  $\Delta T$  nas taxas de aquecimento utilizadas, os picos foram bem reproduzidos através do ajuste de funções gaussianas com auxílio do *software* Origin [50]. Um valor médio para o parâmetro de Avrami  $n_A \approx 1.0$  foi obtido, sugerindo que a distribuição dos sítios de nucleação é não randômica e o crescimento pode ser restrito a apenas uma dimensão.

Baseado no estudo térmico realizado, duas quantidades iguais do pó como moído foram tratadas termicamente. Os pós foram prensados em duas pastilhas, as quais foram seladas em tubos de quartzo e evacuadas a aproximadamente  $10^{-3}$  Torr. Uma pastilha foi tratada a 250 °C por 8 horas, e a outra tratada a 400 °C por 4 horas. Após o processo de tratamento térmico o forno foi desligado e após atingir a temperatura ambiente, as amostras foram retiradas para as subseqüentes análises. A amostra tratada a 250 °C foi utilizada para investigar a origem do pico exotérmico locado em  $\approx 198$  °C, sem promover a cristalização da fase amorfa. A amostra tratada a 400 °C foi utilizada para estudar a influência da fase amorfa/interfacial nas propriedades físicas da liga FeSb<sub>2</sub>.

A figura 15 mostra o padrão de DRX para a amostra tratada termicamente em 250 °C. Além dos picos da fase FeSb<sub>2</sub> e do Sb no formato elementar, novos picos de baixa intensidade locados nas posições  $2\theta = 35.2^\circ$ ,  $56.5^\circ$  e  $62.1^\circ$  foram observados e identificados como pertencentes a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, S.G Fd -3m, (código - ICSD 20596).

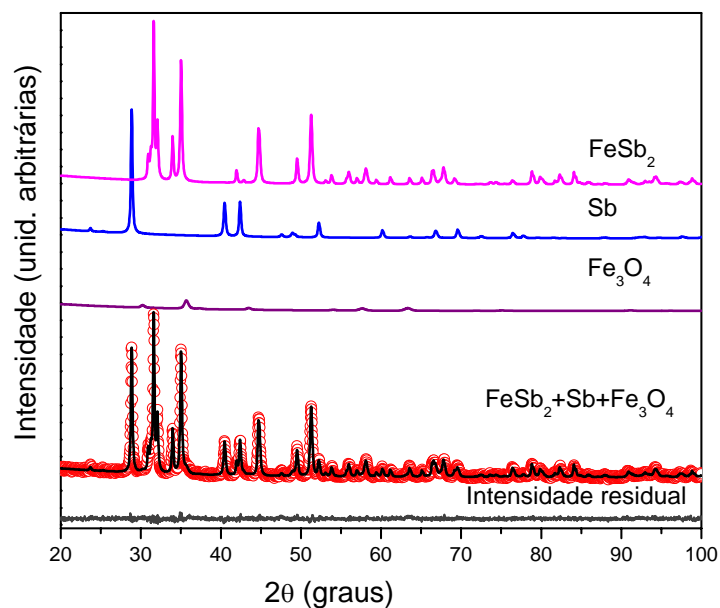


Figura 15. Padrão de DRX obtido para a liga  $\text{FeSb}_2$  após 32 h de moagem e tratada termicamente em  $250^\circ\text{C}$ , juntamente com o padrão experimental (círculos abertos), simulados (linhas sólidas) e a intensidade residual.

A partir do refinamento estrutural os seguintes parâmetros de rede foram encontrados:  $a = 5.7547\text{ \AA}$ ,  $b = 6.4606\text{ \AA}$ ,  $c = 3.1723\text{ \AA}$  para a fase  $\text{FeSb}_2$ ;  $a = 4.2554\text{ \AA}$  e  $c = 11.1550\text{ \AA}$  para a fase Sb; e  $a = b = c = 8.35\text{ \AA}$  ( $8.4\text{ \AA}$ ) para a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O valor entre parênteses é aquele dado no banco de dados ICSD para a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A quantificação das frações volumétricas estimadas para as fases  $\text{FeSb}_2$ , Sb e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram 67 %, 23 %, e 10 %, respectivamente. Os fatores de qualidade provenientes das simulações foram:  $wRp = 0.0552$  e  $Rp = 0.0431$ . Considerando que o tratamento térmico realizado em  $250^\circ\text{C}$ , não promoveu cristalização da fase amorfa e, assumindo os mesmos valores descritos acima para a quantificação de fração volumétrica para a componente interfacial/amorfa e componente cristalina, frações volumétricas de

42.21%, 14.49% e 6.30% foram obtidas para as fases cristalinas de FeSb<sub>2</sub>, Sb e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

O tamanho médio dos cristalitos das fases FeSb<sub>2</sub>, Sb e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram calculados utilizando a expressão (23) e os dados ( $\theta$  e  $\beta_l$ ) provenientes do refinamento Rietveld. Os tamanhos médios de cristalitos encontrados foram: 46 nm, 31nm e 15 nm, para as fases FeSb<sub>2</sub>, Sb e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente. Para a fase FeSb<sub>2</sub> os picos mencionados previamente foram considerados, enquanto que para a fase Sb e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> os picos considerados para foram:  $2\theta \approx 28.87^\circ$ ,  $40.44^\circ$ ,  $42.36^\circ$  e  $35.71^\circ$ . O tamanho médio de cristalito para a fase FeSb<sub>2</sub> aumentou, enquanto que a fração volumétrica de fase diminuiu. Uma possível explicação para esta aparente contradição é a seguinte: O tratamento térmico realizado em 250 °C promoveu um crescimento dos cristalitos até um valor máximo, iniciando após sua decomposição. Este valor de temperatura onde é máximo o tamanho médio de cristalitos esta em uma temperatura menor que 250 °C.

A figura 16 mostra o padrão de DRX (círculos abertos) para a amostra tratada termicamente em 400 °C.

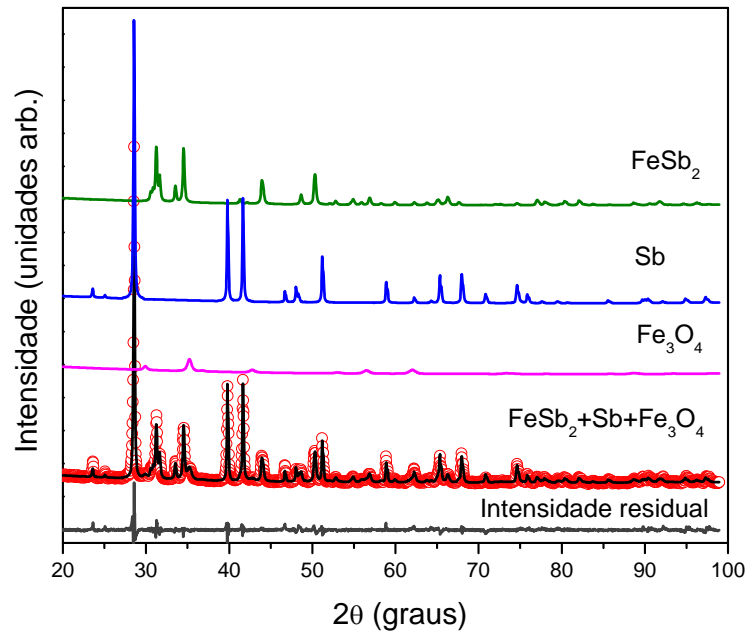


Figura 16. Padrão de DRX obtido para a liga  $\text{FeSb}_2$  após 32 h de moagem e tratada termicamente em 400 °C juntamente com o padrão experimental (círculos abertos), simulados (linhas sólidas) e a intensidade residual.

As mesmas fases encontradas na amostra tratada em 250 °C foram observadas, porém a intensidade dos picos de difração correspondente a fase  $\text{FeSb}_2$  diminuíram, enquanto que aqueles correspondentes a fase  $\text{Sb}$  aumentaram significativamente. A partir do refinamento estrutural os seguintes parâmetros de rede foram encontrados:  $a = 5.8716 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.5934 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.2424 \text{ \AA}$  para a fase  $\text{FeSb}_2$ ;  $a = 4.3482 \text{ \AA}$  e  $c = 11.3908 \text{ \AA}$  para a fase  $\text{Sb}$ ; e  $a = b = c = 8.4804 \text{ \AA}$  para a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . As quantificações de fração volumétrica para as fases  $\text{FeSb}_2$ ,  $\text{Sb}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram as seguintes: 30%, 44% e 26%, respectivamente. Os fatores de qualidade provenientes das simulações foram:  $wRp = 0.0573$  e  $Rp = 0.0421$ . Os mesmos picos mencionados

anteriormente foram utilizados para o cálculo de tamanho médio de cristalitos e os valores encontrados foram  $\approx 43$  nm, 65 nm e 39nm para as fases  $\text{FeSb}_2$ , Sb e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente. Estes resultados corroboram a decomposição da fase  $\text{FeSb}_2$  com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

A fim de estudar a decomposição da fase  $\text{FeSb}_2$  com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os padrões de DRX das amostras como moída e tratadas termicamente tiveram suas intensidades convertidas para a unidade absoluta de elétrons, conforme descrito nas referências 20 e 21. A figura 17 mostra os padrões de DRX convertidos para a unidade absoluta de elétrons para as amostras como moída e tratada termicamente em 250 °C e 400 °C.

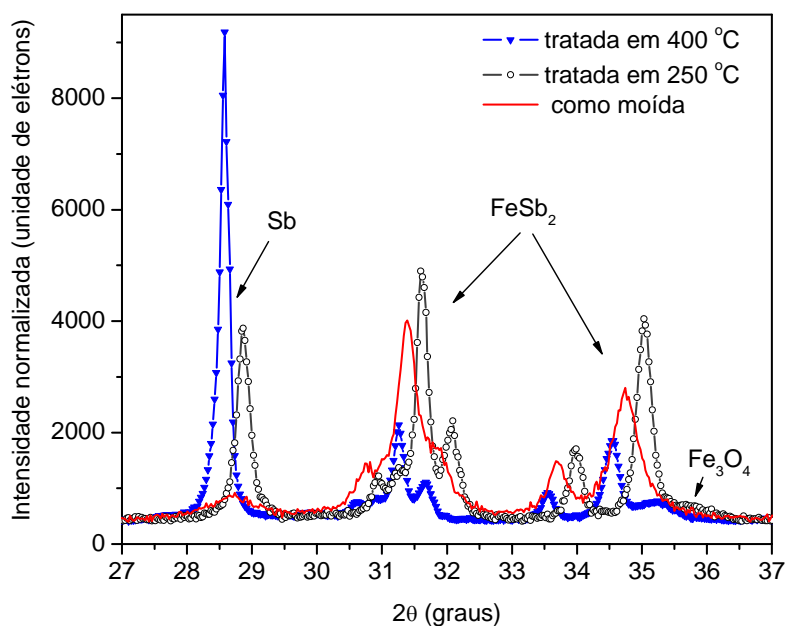


Figura 17. Padrões DRX obtidos para as amostras como moída e tratadas termicamente.

Da figura 17 observa-se que a fração volumétrica da fase  $\text{FeSb}_2$  diminuiu, enquanto que das fases  $\text{Sb}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aumentam com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Para a fase  $\text{FeSb}_2$ , entre  $2\theta = 30^\circ$  e  $33^\circ$  foi utilizado o método da intensidade integrada e os valores encontrados foram: 3901, 3394 e 2053 unidades de elétrons para as amostras como moída e tratadas termicamente em  $250^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ , respectivamente. A diferença entre a intensidade integrada para a amostra como moída e tratada termicamente em  $400^\circ\text{C}$  é igual a 1848 unidades de elétrons, correspondendo a uma redução de 47.4 %.

Baseado nestes resultados, o aumento na fração volumétrica de  $\text{Sb}$  e a nucleação da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pode ser explicado pelo seguinte argumento: O tratamento realizado em  $250^\circ\text{C}$  promoveu a difusão dos átomos de  $\text{Fe}$  e  $\text{Sb}$  localizados na componente interfacial, bem como os átomos originados da decomposição da fase  $\text{FeSb}_2$ . Assim, átomos de  $\text{Sb}$  foram incorporados aos cristalitos da fase  $\text{Sb}$  promovendo seu crescimento. Por outro lado, a formação da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pode ser proveniente de átomos de Oxigênio alojados no interior da panelinha utilizada para a realização da medida DSC e subsequentemente Oxigênio remanescente após o processo de realização de vácuo no aparato utilizado para realização do tratamento térmico. A entalpia de formação da fase citada é igual a  $-1161.957 \text{ KJ mol}^{-1}$  [51] valor muito favorável à nucleação.

A figura 18 mostra o espectro de TO em função da energia dos fótons para a amostra como moída e tratada termicamente em 400 °C.

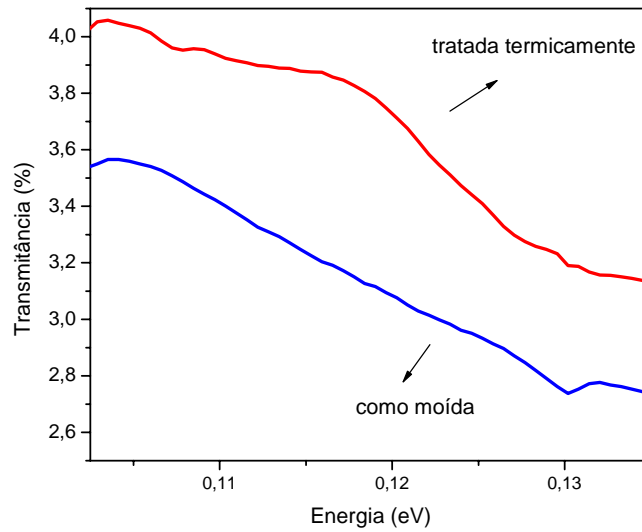


Figura 18. Espectro TO versus energia (eV) para as amostras como moída e tratada termicamente em 400 °C .

Da figura observa-se que a amostra como moída possui zona de absorção óptica mais larga, devido ao caráter nanométrico dos cristalitos da fase  $\text{FeSb}_2$ , tensões e da substancial quantidade de fração volumétrica de fase amorfa/interfacial. Por outro lado, o espectro de absorção óptica da amostra tratada termicamente é mais estreito, devido ao crescimento dos cristalitos, redução de tensões e cristalização da fase amorfa. De acordo com a literatura,  $\text{FeSb}_2$  tem *gap* indireto ( $n = 2$ ) igual a 0.13 eV e dois valores de *gap* direto ( $n = 1/2$ ) em 0.006 e 0.031 eV [52] enquanto que as fases Sb e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tem energias de *gap* óptico de 0.11 eV [53] e 0.14 eV [54].

A energia de *gap* óptico pode ser obtida da análise de McClean a partir da banda de absorção através da equação [55]

$$\varepsilon h\nu = (h\nu - E_g + E_p)^{1/n} \quad (33)$$



Onde  $\varepsilon$  é o coeficiente de absorção,  $E_g$  é o *gap* de banda óptica,  $E_p$  é a energia de fônon para transições indiretas,  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência do feixe incidente. A análise consiste em ajustar a equação (33) à banda de absorção e determinar os valores experimentais para  $E_g$  e  $E_p$  e  $n$ . Um valor de  $n = 2$  implica em uma transição direta,  $n = 2/3$  implica em uma transição proibida,  $n = 1/2$  implica em uma transição indireta e  $n = 1/3$  implica em uma transição indireta proibida.

Para medidas de transmitância óptica os pós como moído e tratado termicamente são dispersos em pó de KBr (Brometo de Potássio) e prensados em forma de pastilhas. Neste caso a equação (33) deve ser modificada. Usando a relação  $\varepsilon = A/l_s$ , onde  $A$  é a absorbância e  $l_s$  é espessura óptica da amostra.

$$A = \log_{10} \frac{100}{\%Tr} \quad (34)$$

Substituindo a relação acima na equação 33, temos:

$$h\nu \log_{10} \frac{100}{\%Tr} = l_s (h\nu - E_g + E_p)^{1/n} \quad (35)$$

Onde  $l_s$  é um parâmetro a ser incluído no procedimento de ajuste da equação.

A figura 19 mostra o ajuste da equação (35) para os dados de transmitância para as amostras como moída e tratada termicamente em 400 °C. Para as amostras como moída e tratada termicamente, os valores diretos e seus respectivos erros, para a energia de *gap* são: 0.125 eV  $\pm$  0.024 eV e 0.122  $\pm$  0.024 eV, respectivamente.

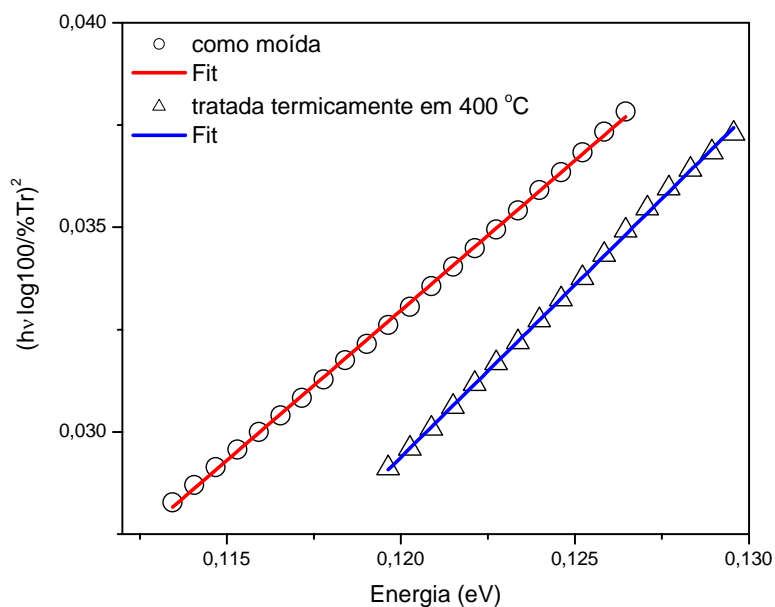


Figura 19. Determinação da energia de gap óptico direto para as amostras como moída e tratada termicamente. As linhas sólidas correspondem aos ajustes da equação (35) aos dados experimentais.

A figura 20 mostra as medidas de ER para as amostras como moída e tratada termicamente em 400 °C. Ambos os espectros mostram uma banda larga entre 140 e 200  $\text{cm}^{-1}$  o qual se torna estreito para a amostra tratada termicamente. Os picos Raman se tornam largos devido à alta quantidade de defeitos e amorfização estrutural, nestas situações processos anarmônicos estão envolvidos. [45]

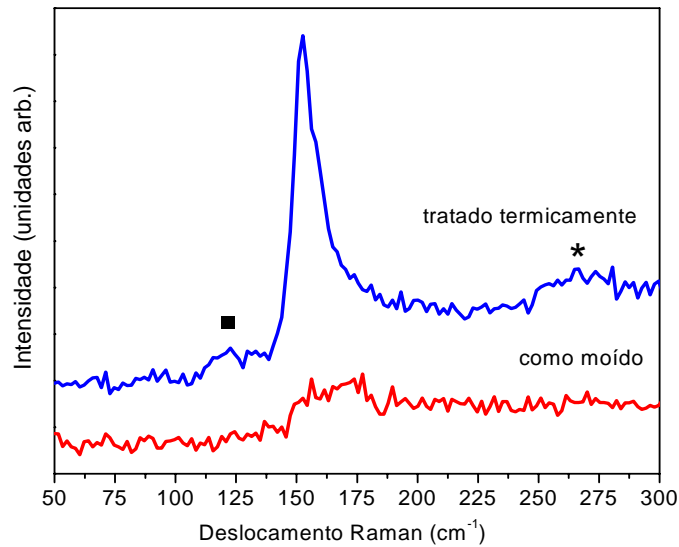


Figura 20. Espectros Raman dos pós como moído e tratado termicamente em 400 °C. O comprimento de onda de excitação usado foi  $\lambda = 514.5$  nm. Os modos Raman do Sb (quadrado cheio) e de um modo desconhecido (asterisco) são também mostrados.

Devido às severas deformações impostas pelo método de MM, todas as características acima mencionadas são encontradas em MN fabricados por MM. O estreitamento e o aumento de intensidade da banda localizada entre 140 e 200  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao processo de tratamento térmico, desde que este processo promove o crescimento dos cristalitos da fase  $\text{FeSb}_2$  e da fase elementar Sb.

Sob condições ambiente, o Sb cristaliza-se na simetria  $D_{3d}^5$  (S.G. R -3m) e tem dois modos Raman ativos:  $A_{1g}$  em 150  $\text{cm}^{-1}$  e um modo degenerado  $E_g$  em 115  $\text{cm}^{-1}$  [56].  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cristaliza-se na simetria  $O_h^7$  (S.G. Fd -3m) e seus modos Raman ativos são:  $T_{2g}^1$  em 192  $\text{cm}^{-1}$ ,  $E_g$  em 308.5  $\text{cm}^{-1}$ ,  $T_{2g}^2$  em 541.2  $\text{cm}^{-1}$  e  $A_{1g}$  em 672.3  $\text{cm}^{-1}$ . [57] Na figura 20 o pico Raman de baixa intensidade localizado em 121  $\text{cm}^{-1}$  (quadrado cheio) é atribuído ao modo  $E_g$  do Sb, enquanto o modo  $A_{1g}$

está possivelmente localizado dentro da banda larga. A identificação dos modos Raman ativos da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é muito difícil devido ao baixo sinal destes picos. O pico de baixa intensidade localizado em  $\approx 270 \text{ cm}^{-1}$  (asterisco) não foi identificado. De acordo com o banco de dados RRUFF [56] (código ID-R070383),  $\text{FeSbO}_4$  mostra um modo Raman ativo em  $280 \text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, esta fase não foi observada nos padrões de DRX das amostras tratadas em  $250^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ .

Os modos normais da fase  $\text{FeSb}_2$ , simetria  $D_{2h}^{12}$  na primeira zona de Brillouin têm a seguinte representação irredutível: [58]

$$\Gamma = 2A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} + B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u} \quad (36)$$

Onde  $g$  e  $u$  denotam os modos Raman e infravermelho ativos, respectivamente.

Lazarevic *et al.* [58] reportaram os modos Raman para a fase ortorrômbica  $\text{FeSb}_2$  nas condições ambiente e suas posições são:  $A_g^1$  em  $146.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_g^2$  em  $161.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{1g}^1$  em  $173.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{1g}^2$  em  $184.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{2g}$  e  $B_{3g}$  em  $95.6 \text{ cm}^{-1}$ . As posições para os modos infravermelhos são também disponibilizados na referência. [58]

A banda larga localizada entre  $140$  e  $200 \text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman para a amostra tratada em  $400^\circ\text{C}$  foi deconvoluída usando funções Lorentzianas e esta mostrada na figura 21. A partir da deconvolução, o pico localizado em  $151 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao modo  $A_{1g}$  do Sb no formato elementar, enquanto o pico localizado em  $159 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao modo  $A_g^2$  da fase  $\text{FeSb}_2$ . A banda larga localizada entre  $170$  e  $190 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao modo Raman degenerado  $2 B_{1g}$  da fase  $\text{FeSb}_2$ .

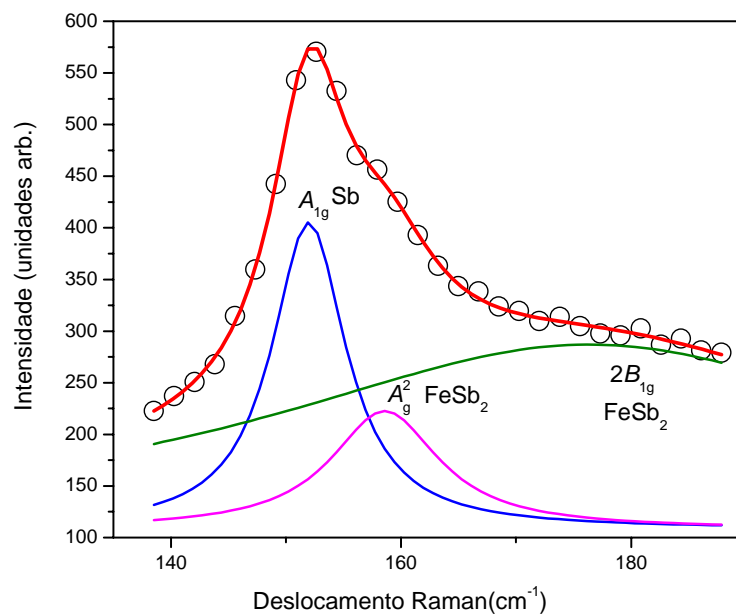


Figura 21. Espectro Raman deconvoluido para o pó tratado termicamente em 400 °C.

A seguir será abordado o estado da arte para estudos envolvendo altas pressões para a liga  $\text{FeSb}_2$ .

### 3.3. Estado da arte envolvendo altas pressões para a liga $\text{FeSb}_2$ .

A literatura é escassa em estudos sobre o efeito de altas pressões para a liga  $\text{FeSb}_2$  (estrutura ortorrômbica, S.G: Pnnm). Resultados para este composto na forma nanométrica não foram encontrados. Petrovic *et al.* [47] investigaram o efeito da pressão na liga  $\text{FeSb}_2$  até a pressão máxima de 7.15 GPa, porém nenhuma transição estrutural de fase foi observada.

Nas condições ambientes, os compostos  $\text{TiSb}_2$ ,  $\text{VSb}_2$ ,  $\text{MnSn}_2$ ,  $\text{CoSn}_2$  e  $\text{FeSn}_2$  se cristalizam na estrutura tetragonal do tipo  $\text{CuAl}_2$  (S.G.  $I4/mcm$ ) [46].

Takizawa *et al.* [59] investigaram o efeito da aplicação conjunta de pressão e temperatura na liga  $\text{CrSb}_2$  que possui estrutura ortorrômbica S.G: Pnnm (fase I), e reportaram a transformação da fase I para uma nova fase de alta pressão com estrutura do tipo  $\text{CuAl}_2$  (tetragonal, S.G.  $I4/mcm$ ) chamada de fase II, para temperatura constante de 500 °C e pressões acima de 5.5 GPa.

Wu *et al.* [60] usando cálculos *ab initio* para a liga  $\text{FeSb}_2$  com estrutura ortorrômbica, S.G: Pnnm (fase I), previram uma transformação de fase para uma estrutura tetragonal, S.G.  $I4/mcm$  (fase II), na pressão de 38 GPa. Entretanto, até o momento, esta transição de fase não foi confirmada experimentalmente.

### **3.4 Resultados alcançados envolvendo altas pressões para a liga $\text{FeSb}_2$ .**

Utilizando os dados da tabela 1 e os parâmetros de rede já mencionados, é possível, com o auxílio do programa Crystal Office 98 [61], construir a célula convencional para a fase I da liga  $\text{FeSb}_2$ , a qual esta mostrada na figura 22. Nesta figura, os átomos de Sb são representados pelas esferas verdes e os átomos de Fe são representados pelas esferas roxas.

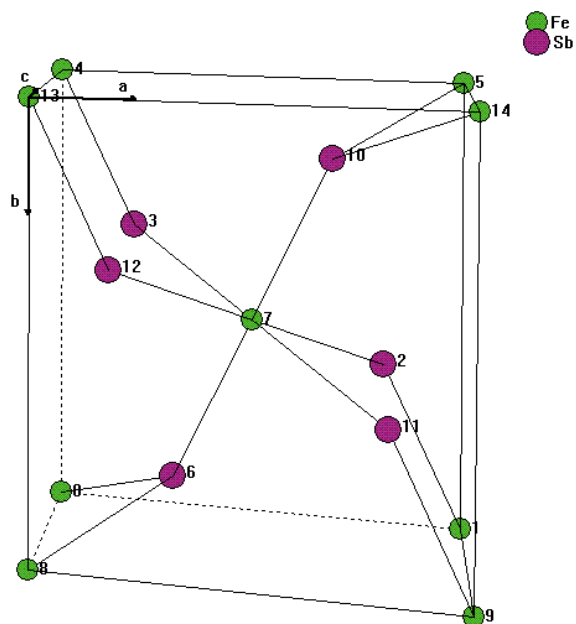


Figura 22. Representação esquemática da célula convencional (fase I) do  $\text{FeSb}_2$ .

As Figuras 23 e 24 mostram os padrões de DRX medidos *in situ* em função da pressão. A máxima pressão alcançada foi de 28.2 GPa. Com o aumento da pressão, os picos de difração se deslocam para maiores valores  $2\theta$ . No regime de decompressão não foram realizadas medidas. Gas Neônio foi utilizado como meio transmissor de pressão, e de acordo com a literatura, este se cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada em aproximadamente 10 GPa [62]

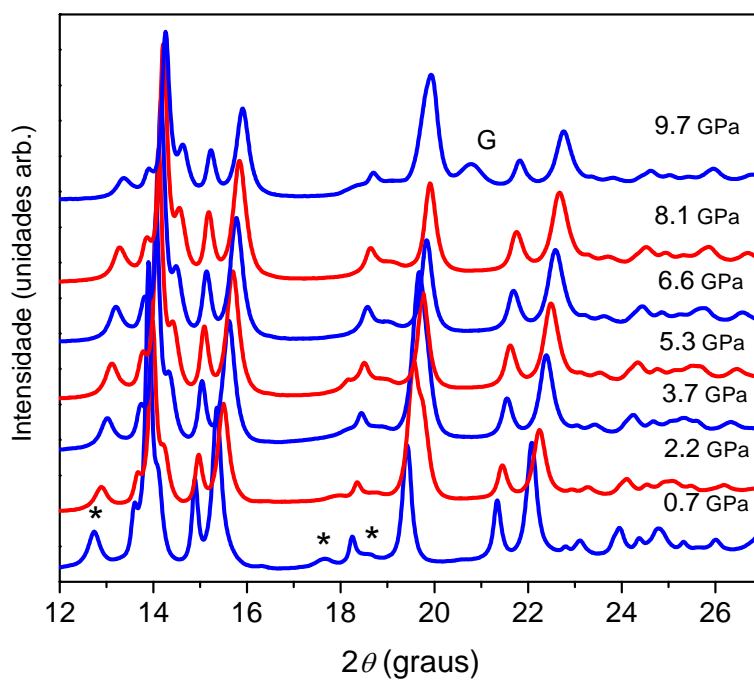


Figura 23. Padrões DRX para a fase ortorrômbica FeSb<sub>2</sub> medidos para pressões até 9.7 GPa. Os picos de Sb não-reagidos estão indicados por o símbolo asterisco (\*), enquanto os picos provenientes da gaxeta estão identificado pela letra maiúscula G.



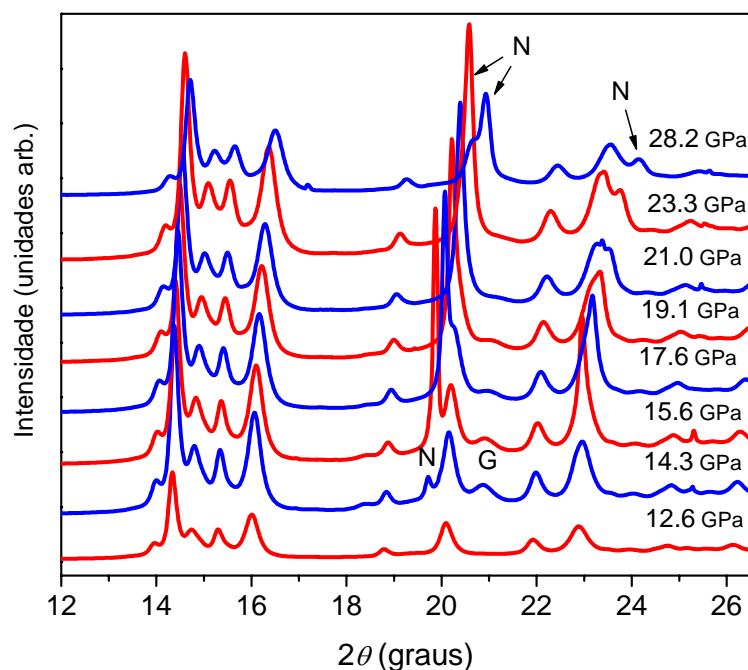


Figura 24. Padrões XRD para a fase ortorrômbica FeSb<sub>2</sub> medidos para pressões entre 12.6 e 28.2 GPa. Os picos provenientes da gaxeta e do Neônio estão identificados pelas letras maiúsculas G e N.

Na Figura 23, os picos do Sb não-reagidos (< 10 %) estão indicados pelo símbolo asterisco (\*), enquanto os picos da gaxeta (proveniente do aparato experimental utilizado) e do Neônio (figura 24) estão identificados pela letra maiúscula G e N. Os picos do Sb são observados até 9.7 GPa. Em todos os padrões de DRX mostrados nas figuras 23 e 24, é observado entre  $2\theta = 13.5^\circ$  e  $17^\circ$ , um halo que indica a presença de uma fase amorfa/interfacial, o qual já foi discutido detalhadamente na seção anterior.

O software DATLAB [63], foi utilizado para estimar a fração volumétrica ocupada pela fase amorfa/interfacial nas pressões 6.6, 14.3,

23.3 e 28.2 GPa, e o resultado é mostrado na figura 25. Este procedimento é feito com um ajuste de uma função *background* no padrão de DRX como obtido.

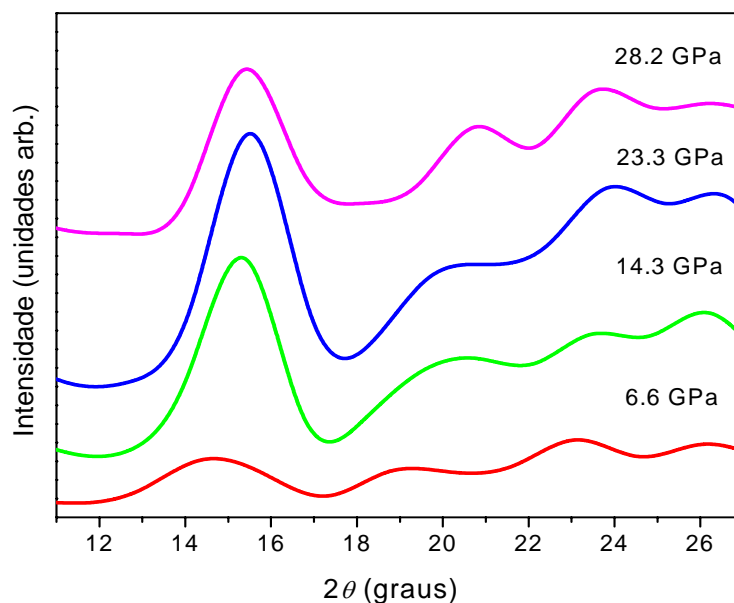


Figura 25. Espalhamento difuso estimado para a fase amorfa/interfacial para as pressões selecionadas.

A intensidade do halo principal é máxima em 23.3 GPa, indicando que a fração volumétrica da fase amorfa/interfacial aumenta continuamente atingindo valor máximo em 23.3 GPa. Quando a pressão é aumentada para 28.2 GPa, a intensidade do halo diminui, sugerindo que uma mudança estrutural está na iminência de acontecer. O aumento do espalhamento difuso para ângulos maiores do que  $2\theta = 18^\circ$  pode ser atribuído ao surgimento de uma fluorescência  $K_\alpha$  e/ou  $K_\beta$  do Fe gerada durante as medições, uma vez que a energia dos fótons utilizada foi de 18002,06 eV e a energia da borda K do Fe é 7112 eV.

A relação Ehrenfest [64], dada pela equação:

$$r = \frac{\lambda}{E \sin \theta} \quad (37)$$

onde a constante  $E$  é dependente da estrutura e foi assumida como 1,671,  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado nos experimentos e  $\theta$  é posição central do halo, foi utilizada para estimar a distância interatômica para os primeiros vizinhos presentes na fase amorfa/interfacial. Os valores calculados foram de 3.20, 3.12, 3.05 e 2.95 Å para as pressões 6.6, 14.3, 23.3 e 28.2 GPa, respectivamente. Esses valores diminuem com o aumento da pressão, como era esperado e, são compatíveis com as distâncias interatômicas encontradas nas ligas do sistema Fe-Sb, uma vez que os raios atômicos do Fe e Sb são 1.24 e 1.82 Å, respectivamente [51].

A fim de entender o aumento da fração volumétrica da fase amorfa com o aumento da pressão, a dependência do tamanho de cristalitos com a pressão foi estimada utilizando a fórmula de Sherrer (equação 23) e os dados obtidos a partir dos padrões refinados através do MR. A figura 26 mostra o tamanho médio dos cristalitos em função da pressão aplicada.

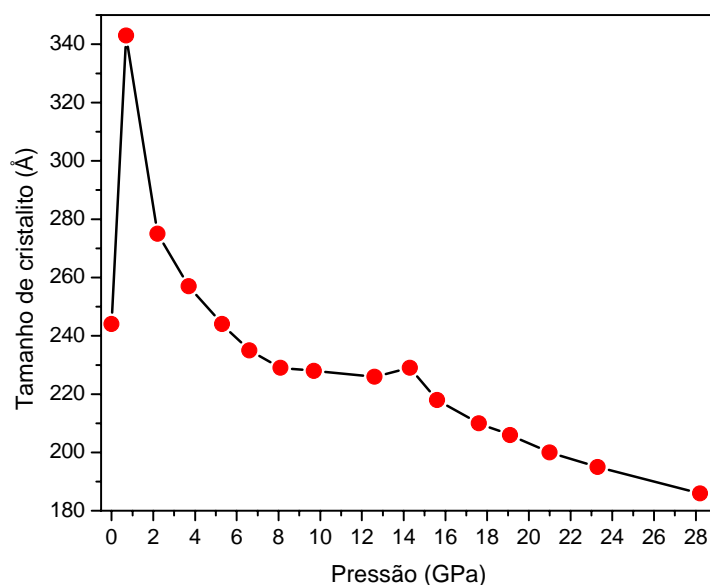


Figura 26. Tamanho médio de cristalitos para a fase I da liga FeSb<sub>2</sub> com o aumento da pressão. A linha sólida é um guia para os olhos.

Esta figura mostra que com o aumento da pressão até 0.7 GPa, o tamanho médio de cristalitos para a fase I aumenta, e isto pode ser explicado pelo seguinte argumento: O aumento da pressão, promove primeiramente redução da componente interfacial através da eliminação parcial de diversos tipos de defeitos. Adicionalmente, átomos localizados nos contornos dos cristalitos são incorporados, promovendo seu crescimento. Tensões presentes na componente cristalina são eliminadas promovendo melhora no grau de cristalinidade, tornando-a energeticamente mais estável. Aumentando a pressão, rápida diminuição do tamanho de cristalito é observado até 5.3 GPa e após isso suave diminuição é observado até 12.6 GPa. Um ponto máximo local é observado em 14.3 GPa e posteriormente é observado diminuição contínua até a máxima pressão aplicada. Estes resultados mostram que, globalmente com o aumento da pressão, decomposição contínua da fase I ocorre. Assim, o aumento da fração volumétrica da fase

amorfa/interfacial, como mostrado na figura 25, pode estar associado com a decomposição da fase I e/ou eliminação da componente interfacial.

Todos os padrões de DRX mostrados nas figuras 23 e 24 foram refinados utilizando o MR. A fim de ilustrar a qualidade dos refinamentos, a figura 27 mostra o refinamento do padrão de DRX experimental coletado em 0.7 GPa.

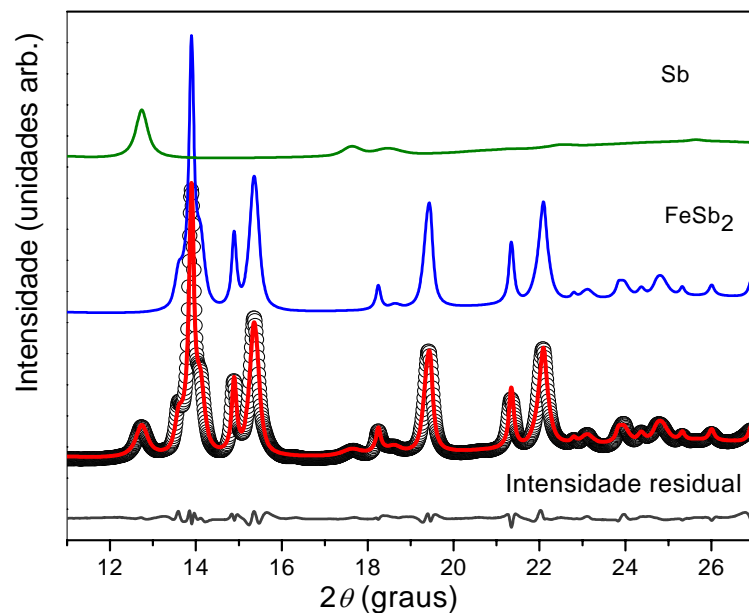


Figura 27. Padrão de DRX coletado em 0.7 GPa (círculos abertos). O refinamento estrutural das fases consideradas ( $\text{FeSb}_2$  e Sb) podem ser vistas pelas curvas superiores. A curva inferior mostra a intensidade residual.

Os parâmetros estruturais obtidos após o refinamento Rietveld estão sumarizados na tabela 2.

<b>P (GP a)</b>	<b>0.7</b>	<b>2.2</b>	<b>3.7</b>	<b>5.3</b>	<b>6.6</b>	<b>8.1</b>	<b>9.7</b>	<b>12.6</b>
<b>a (Å)</b>	5.8193	5.7898	5.7610	5.7440	5.7213	5.7100	5.6829	5.6698
<b>b (Å)</b>	6.5323	6.4878	6.4498	6.4233	6.3938	6.3722	6.3593	6.3175
<b>c (Å)</b>	3.2008	3.1698	3.1418	3.1237	3.0996	3.0875	3.0747	3.0553
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	121.67(3)	119.06(7)	116.74(0)	115.25(0)	113.38(6)	112.33(9)	111.11(7)	109.43(7)
<b>Sb (x)</b>	0.1878(3)	0.1909(7)	0.1894(8)	0.1865(9)	0.1897(3)	0.1909(1)	0.1906(1)	0.1915(9)
<b>Sb (y)</b>	0.3565(8)	0.3591(7)	0.3564(2)	0.3548(3)	0.3524(3)	0.3531(7)	0.3533(5)	0.3447(8)
<b>Fe-Sb x 2 (Å)</b>	2.5729(2)	2.5582(6)	2.5447(8)	2.5184(5)	2.5009(5)	2.5007(3)	2.4947(8)	2.4341(3)
<b>Fe-Sb x 4 (Å)</b>	2.5957(2)	2.5791(6)	2.5544(7)	2.5592(7)	2.5385(5)	2.5245(4)	2.5147(9)	2.5204(2)
<b>Fe-Sb-Fe (°)</b>	128.60(2)	128.48(3)	128.89(7)	128.98(6)	129.67(3)	129.65(9)	129.60(6)	131.12(7)
<b>12.6</b>								
<b>12.6</b>	<b>14.3</b>	<b>15.6</b>	<b>17.6</b>	<b>19.1</b>	<b>21</b>	<b>23.3</b>	<b>28.2</b>	
5.6698	5.6564	5.6501	5.6234	5.6079	5.5931	5.5776	5.5325	5.6698
6.3175	6.2990	6.2841	6.2708	6.2479	6.2248	6.2027	6.1577	6.3175
3.0553	3.0392	3.0334	3.0191	3.0100	2.9982	2.9810	2.9548	3.0553
109.43(7)	108.28(5)	107.70(3)	106.46(3)	105.46(3)	104.38(5)	103.13(1)	100.66(2)	109.43(7)
0.1915(9)	0.1946(1)	0.1947(1)	0.1827(2)	0.1952(9)	0.1990(3)	0.1937(8)	0.1899(8)	0.1915(9)
0.3447(8)	0.3504(3)	0.3509(5)	0.3548(5)	0.3497(5)	0.3525(8)	0.3517(7)	0.3504(1)	0.3447(8)
2.4341(3)	2.4664(2)	2.4648(2)	2.4506(4)	2.4445(8)	2.4338(1)	2.4351(7)	2.4001(0)	2.4341(3)
2.5204(2)	2.4862(2)	2.4804(5)	2.5082(9)	2.4628(1)	2.4609(5)	2.4461(0)	2.4439(3)	2.5204(2)
131.12(7)	130.48(6)	130.40(4)	128.88(7)	130.65(4)	130.47(2)	130.29(0)	130.25(6)	131.12(7)

Tabela 2. Parâmetros estruturais obtidos após o refinamento Rietveld para a fase I do composto FeSb<sub>2</sub>.

A dependência dos parâmetros de rede com a pressão é mostrado na figura 28. Desta figura pode-se observar duas regiões distintas, denotadas como I e II. Até 9.7 GPa (região I), os parâmetros de rede  $a$ - $c$  seguem uma função polinomial de segunda ordem, enquanto que para altas pressões (região II) eles seguem uma relação linear. As funções ajustadas são mostradas na figura pelas curvas azuis (região I) e vermelhas (região II).

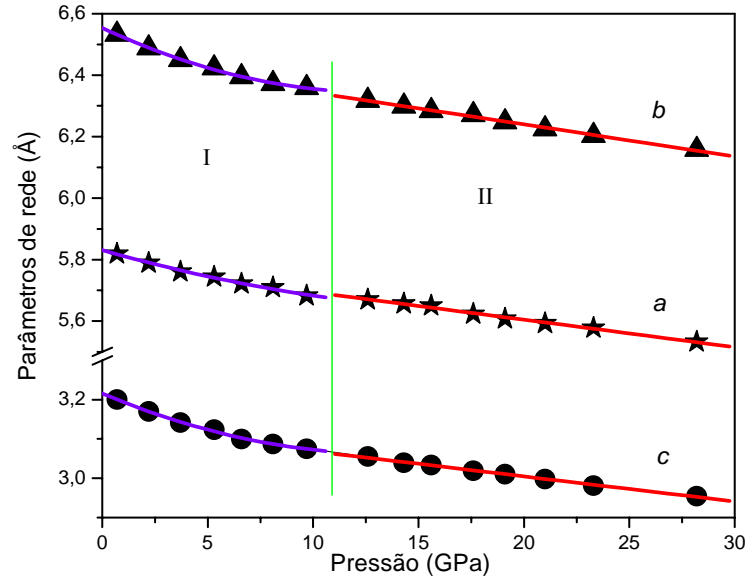


Figura 28. Dependência dos parâmetros de rede com a pressão para a fase I da liga  $\text{FeSb}_2$ .

As compressibilidades individuais dos parâmetros de rede foram calculadas através da relação:

$$\beta_0^i = -(1/i)(\partial i / \partial P)_T \quad (38)$$

onde  $i=a,b,c$  são os parâmetros de rede.

Os resultados encontrados foram:  $\beta_0^a = 0.00255(1) \text{ GPa}^{-1}$ ,  $\beta_0^b = 0.00327(9) \text{ GPa}^{-1}$  e  $\beta_0^c = 0.00479(8) \text{ GPa}^{-1}$  para a região I, e  $\beta_0^a = 0.00153(4) \text{ GPa}^{-1}$ ,  $\beta_0^b = 0.00159(2) \text{ GPa}^{-1}$  e  $\beta_0^c = 0.00199(9) \text{ GPa}^{-1}$  para a região II. Em ambas as regiões, o eixo  $c$  é mais compressivo que os eixos  $a$  e  $b$ . Os valores calculados para a região I concordam muito bem com aqueles reportados por Petrovic *et al.* [47] que utilizou pressão máxima de 7.14 GPa.

A dependência do volume, obtido a partir do refinamento estrutural utilizando o MR para a fase I (veja tabela 2), em função da pressão foi ajustada a EOS-BM (equação 6). O valor  $V_0 = 122.27 \text{ \AA}^3$  foi obtido do refinamento Rietveld para o padrão de DRX medido nas condições ambientes. O ajuste da equação (6) aos dados experimentais é mostrado na figura 29. A figura mostra também os dados publicados por Petrovic *et al.* [47]

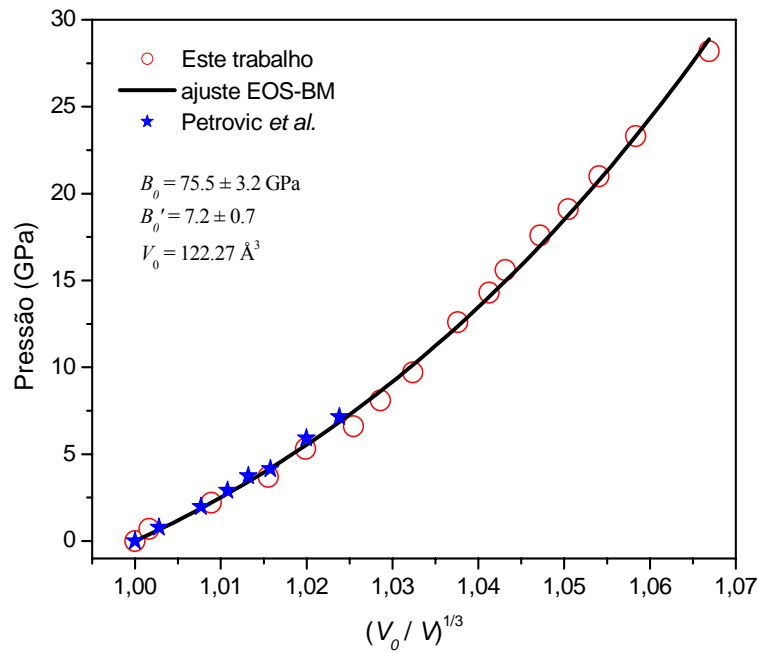


Figura 29. Dependência do volume em função da pressão para a fase I



do presente estudo (círculos abertos) e resultados publicados Petrovic et al. [47] (estrelas cheias).

A partir do ajuste mostrado na figura 29, os valores para o módulo de *bulk*  $B_0 = 74.2 \pm 3.0$  GPa e sua derivada  $B'_0 = 7.5 \pm 0.6$ , foram obtidos. Para o FeSb<sub>2</sub> no estado *bulk*, Petrovic *et al.* [47] reportaram os valores  $B_0 = 84(3)$  GPa e  $B'_0 = 5(1)$ . Wu *et al* [61] através de cálculos *ab-initio* reportaram os valores  $B_0 = 94$  GPa e  $B'_0 = 4.9$  para a fase I. De acordo com Fecht *et al.* [65] o módulo de *bulk* para materiais nanométricos diminui com o aumento da fração de volume da componente interfacial. Assim, a diferença entre os valores de  $B_0$  obtidos neste estudo e aqueles reportados nas referências [47,61] pode ser atribuída ao caráter nanoestruturado amostra FeSb<sub>2</sub> fabricada por MM.

A influência da pressão nos ângulos que estão relacionados com os átomos [Sb(10)-Fe(7)-Sb(11)] e [Sb(10)-Fe(7)-Sb(12)], bem como as distâncias interatômicas Sb(10)–Sb(11), Sb(10)–Sb(12), Fe(7)–Sb(10) e Fe(7)–Sb(12) foram investigadas e estão mostradas nas figuras 30 e 31. A figura 22 mostra os átomos identificados e numerados pertencentes às ligações e os ângulos mencionados.

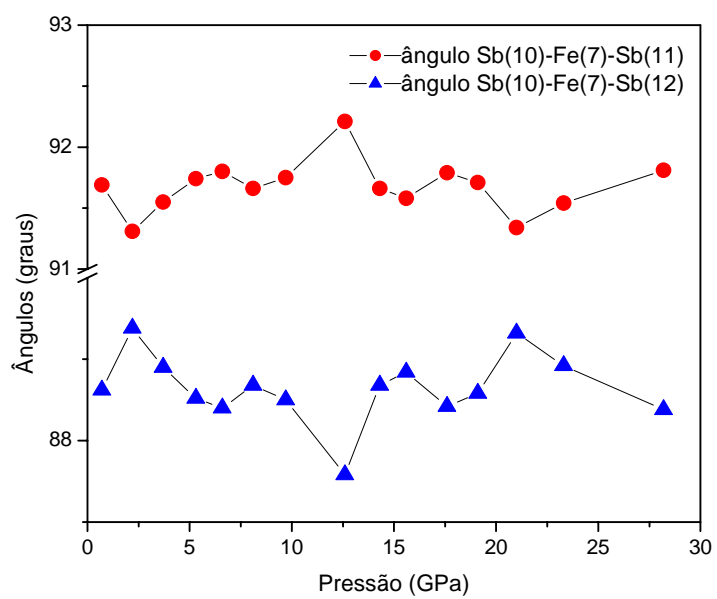


Figura 30. Dependência dos ângulos [Sb(10)-Fe(7)-Sb(11)] e [Sb(10)-Fe(7)-Sb(12)] em função da pressão.

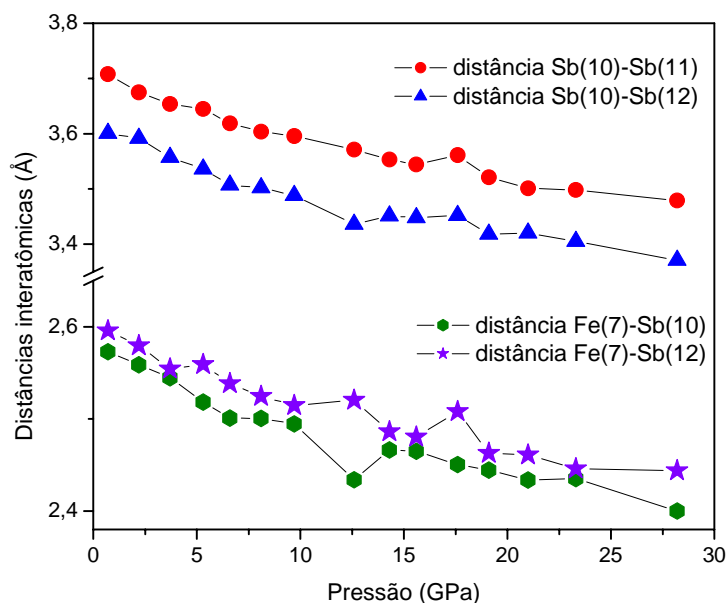


Figura 31. Dependência das distâncias interatômicas Sb(10)–Sb(11), Sb(10)–Sb(12), Fe(7)–Sb(10) e Fe(7)–Sb(12) em função da pressão.

Os ângulos e distâncias interatômicas foram mensurados com auxílio da tabela 2 e com o programa Crystal Office 98 [61] para construir as células unitárias em função da pressão em 3 dimensões. De acordo com a figura 30 observa-se que os ângulos [Sb(10)-Fe(7)-Sb(12)] e [Sb(10)-Fe(7)-Sb(11)] mostram um mínimo e um máximo, respectivamente em 12,6 GPa. As distâncias interatômicas (figura 31) Sb(10)–Sb(12) e Fe(7)–Sb(12) mostram um máximo nesta pressão. Estes mínimos e máximos ocorrem na pressão próxima de 14,3 GPa, onde o tamanho médio de cristalitos (figura 26) mostra um máximo local. Estes resultados sugerem uma significativa mudança estrutural na pressão citada.

Como já mencionado, nas condições ambientes, os compostos  $\text{TiSb}_2$ ,  $\text{VSb}_2$ ,  $\text{MnSn}_2$ ,  $\text{CoSn}_2$  e  $\text{FeSn}_2$  cristalizam na estrutura tetragonal  $\text{CuAl}_2$  (S.G.  $I4/mcm$ ) [46]. Usando cálculos *ab-initio*, Wu et al. [60]

previram uma transformação da fase I (S.G. Pnnm) da liga FeSb<sub>2</sub> para uma estrutura tetragonal, fase II (S.G. I4/mcm), na pressão de 38 GPa. Em outro estudo, Takizawa *et al.* [59] investigaram o efeito da aplicação conjunta de pressão e temperatura na liga CrSb<sub>2</sub>, estrutura ortorrômbica S.G. Pnnm (fase I), e reportaram a transformação da fase I para uma nova fase de alta pressão com estrutura do tipo CuAl<sub>2</sub> (tetragonal, S.G. I4/mcm) chamada de fase II, para temperatura constante de 500 °C e pressões acima de 5.5 GPa.

Baseado nestes estudos, foi examinado a formação de uma nova fase de alta pressão para a liga FeSb<sub>2</sub> com estrutura do tipo CuAl<sub>2</sub> na pressão em torno de 14.3 GPa. Para isto, os dados estruturais para a fase de alta pressão CrSb<sub>2</sub>, [59] a lei de Bragg e a relação clássica: [66]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (39)$$

a qual correlaciona as distâncias interplanares, índices de Muller e parâmetros de rede para uma estrutura tetragonal foi utilizada para prever os parâmetros de rede da nova fase de alta pressão. Os picos de difração localizados em  $2\theta \approx 14.96^\circ$  e  $18.31^\circ$ , representados por ombros no padrão coletado em 14.3 GPa, foram indexados aos planos com índice de Muller (211) e (310), respectivamente. Os parâmetros de rede calculados foram  $a = 6.8441 \text{ \AA}$  e  $c = 5.2563 \text{ \AA}$ .

A figura 32 mostra o padrão de DRX coletado em 14.3 GPa juntamente com o padrão DRX da fase tetragonal VSb<sub>2</sub> (S.G. I4/mcm) [46] utilizando os parâmetros de rede calculados acima.

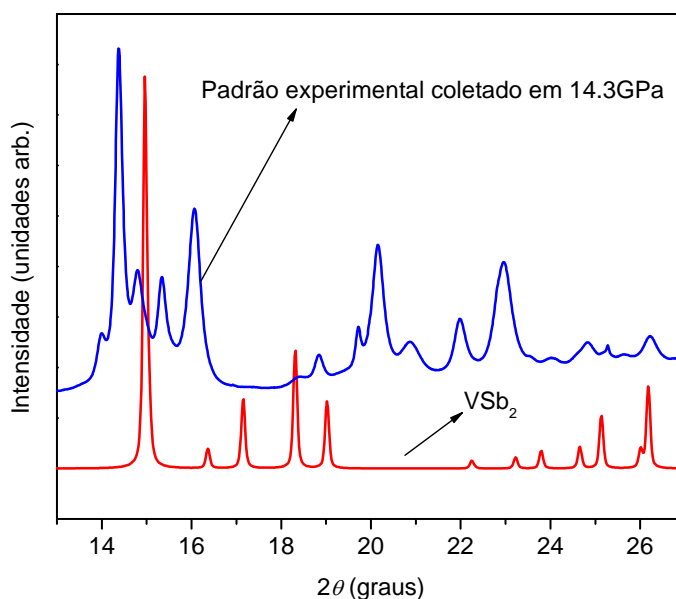


Figura 32. Padrão DRX coletado em 14.3 GPa para a liga FeSb<sub>2</sub> e padrão DRX para a fase tetragonal da liga VSb<sub>2</sub> usando os parâmetros de rede calculados e fornecidos no texto.

É interessante notar que para pressões entre 14.3 e 24.3 GPa a fração volumétrica da fase II não aumenta, enquanto que a fração volumétrica de fase amorfa (veja figura 25) aumenta. Isto sugere que, neste intervalo de pressão, a entalpia de formação da fase amorfa é menor que a entalpia de formação da fase II. Por outro lado, como mostrado na figura 25, para pressões acima de 23.3 GPa, a fração volumétrica de fase amorfa diminui. Isto sugere que para pressões maiores que 23.3 GPa a entalpia de formação da fase II é menor que a entalpia de formação da fase amorfa. Infelizmente os padrões de DRX não foram coletados para pressões maiores que 28.2 GPa. No entanto, como será visto em seguida, medidas de ER para pressões maiores que 21 GPa mostram que a fase II de alta pressão é nucleada.

O padrão DRX coletado em 14.3 GPa foi simulado pelo MR [42,43] considerando somente a fase I e a coexistência da fase I com

fase II. No entanto, para pressões maiores que 21 GPa, os picos correspondentes a fase II são nitidamente menos intensos. Uma possível explicação para isto é a seguinte: Com o aumento da pressão, a intensidade do halo da fase amorfa diminui, sugerindo sua decomposição ou transformação em uma nova fase de alta pressão. Se a transformação ocorre, os picos de difração pertencentes à nova fase deveriam se tornar mais intensos, porém isto não é observado. Isto sugere que a fase amorfa se decompõe em uma mistura de átomos de Fe e Sb, de modo que os cristais da nova fase de alta pressão (fase II) estão embebidos, dificultando sua observação. A fim de ilustrar a qualidade dos refinamentos Rietveld em altas pressões, a figura 33 mostra o padrão de DRX simulado em 14.3 GPa. Desta figura observa-se que o padrão experimental (círculos abertos) é melhor reproduzido considerando a coexistência das duas fases (curva vermelha), como mostrado nas ampliações A1 e A2. A simulação considerando somente a fase I não foi capaz de reproduzir os ombros localizados em  $2\theta \approx 14.96^\circ$  e  $18.31^\circ$ .

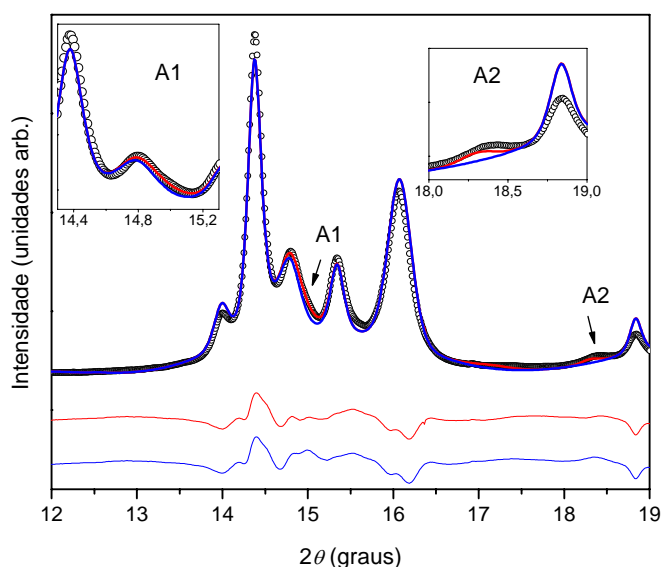


Figura 33. Padrão DRX coletado em 14.3 GPa e os padrões simulados para a fase I em conjunto com a fase II (curva vermelha) e somente fase

I (curva azul). As intensidades residuais de ambas simulações também estão mostradas.

Os parâmetros estruturais refinados da fase II estão sumarizados na tabela 3. O meio transmissor de pressão utilizado foi o gás Neônio o qual se cristaliza em uma estrutura *f.c.c* na pressão em torno de 10 GPa [62]. Na figura 24, em 14.3 GPa, os dois picos de difração, pertencentes ao Neônio cristalizado, localizados nas posições  $2\theta \approx 19.70^\circ$  e  $22.80^\circ$  foram indexados aos planos com índices de Muller (111) e (200). O último pico é mais visível para pressões maiores que 15.6 GPa. O Neônio foi levado em conta nos refinamentos onde existe sua presença.

P (GPa)	14.3	15.6	17.6	19.1	21	23.3
<b>a (Å)</b>	6.8441	6.8315	6.8227	6.8032	6.7985	6.7761
<b>c (Å)</b>	5.2563	5.2328	5.1902	5.1569	5.1310	5.1120
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	246.21(4)	244.21(1)	241.59(9)	238.67(9)	237.15(2)	234.72(0)
<b>Sb (x)</b>	0.1233(1)	0.1350(2)	0.1350(1)	0.1349(1)	0.1558(8)	0.1677(2)
<b>Sb (y)</b>	0.6233(1)	0.6350(2)	0.6350(1)	0.6349(1)	0.6558(8)	0.6677(2)
<b>Fe-Fe x 2 (Å)</b>	2.6281(5)	2.6164(0)	2.5951(0)	2.5784(5)	2.5655(0)	2.5560(0)
<b>Fe-Sb x 8 (Å)</b>	3.0142(8)	2.9630(2)	2.9552(5)	2.9451(4)	2.8707(9)	2.8274(9)
<b>Fe-Sb x 8 (Å)</b>	4.5428(0)	4.6238(7)	4.6153(9)	4.6001(3)	4.6265(5)	4.5892(3)

Tabela 3. Parâmetros estruturais da fase II refinados. O átomo de Fe esta localizado no sítio 4a com as coordenadas atômicas: 0,0,1/4 e átomo Sb esta localizado no sítio 8h com as coordenadas atômicas x,y,0.

A Figura 34 mostra as medidas de ER medidas *in situ* com o aumento da pressão para a amostra FeSb<sub>2</sub>. A figura 35 mostra as medidas de ER medidas *in situ* no regime de descompressão.

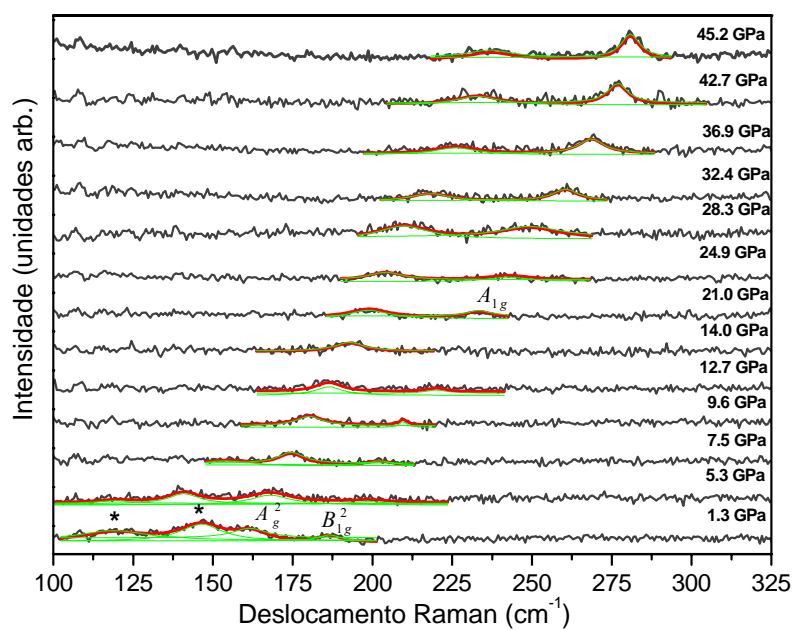


Figura 34. Medidas de ER coletadas in situ para pressões até 45.2 GPa para o MN FeSb<sub>2</sub>. Modos ativos Raman de Sb não reagido estão marcados com o símbolo asterisco (\*). As linhas cheias vermelhas e verdes representam procedimentos de deconvolução.



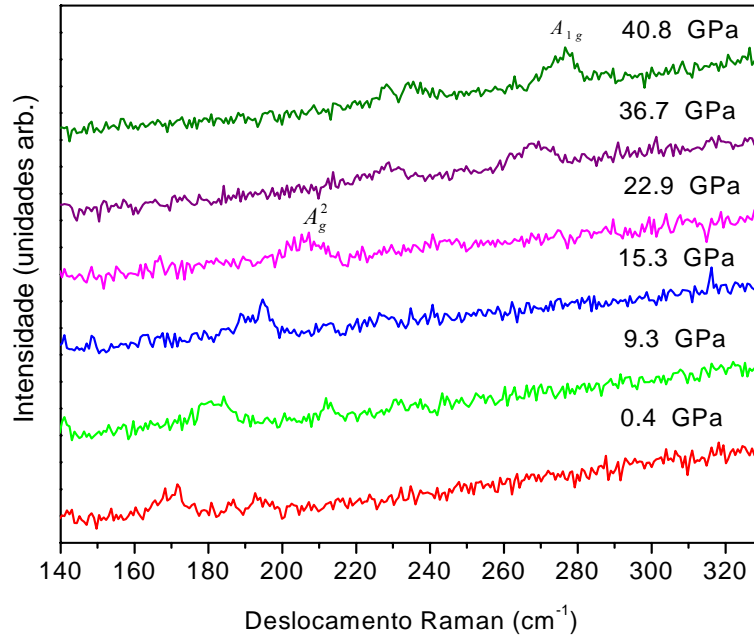


Figura 35. Medidas de ER coletadas in situ durante o regime de descompressão para o MN  $\text{FeSb}_2$ . O comprimento de onda de excitação utilizado foi  $\lambda=514.5$  nm.

Uma comparação entre as figuras 34 e 35 mostra a presença de uma nova fase de alta pressão (fase II). Na figura 34 um novo modo Raman é observado para pressões superiores a 21 GPa, enquanto que na figura 35, o mesmo modo Raman observado na figura 34, está bem isolado para pressões entre 36.7 e 40.8 GPa. Com a diminuição da pressão a fase II se transforma novamente na fase I.

Como já mencionado anteriormente, a amostra  $\text{FeSb}_2$  como moída tem microestrutura formada por Sb no formato elementar e uma fase amorfa/interfacial. Nas condições ambientes o Sb tem dois modos Raman ativos:  $A_{1g}$  em  $150 \text{ cm}^{-1}$  e um modo  $E_g$  em  $115 \text{ cm}^{-1}$ . O efeito de alta pressão nestes modos Raman ativos foi amplamente estudados nas referências [67, 68]. Nestas referências foi reportado que, com o

aumento da pressão até a primeira transição de fase ( $\approx 6$  GPa), os modos Raman se deslocam para menores frequências. Na figura 34, os modos Raman ativos pertencentes ao Sb foram identificados com (\*). Com o aumento da pressão o mesmo comportamento mencionado na literatura foi observado e, para pressões maiores que 5.3 GPa eles não foram mais observados, sugerindo que o Sb no formato elementar foi incorporado a fase I e/ou a fase amorfa/interfacial. Com a diminuição da pressão estes modos Raman não foram mais observados.

Como já mencionado, Lazarevic *et al.* [58] reportaram as posições dos modos Raman para a fase I da liga FeSb<sub>2</sub> nas condições ambientes. A equação 36 mostra os modos Raman e infravermelhos da fase I para a liga FeSb<sub>2</sub> na primeira zona de Brillouin. Os picos centrados em torno de 163 e 187 cm<sup>-1</sup> no espectro Raman medido em 1.3 GPa visto na figura 34 foram atribuídos aos modos  $A_g^2$  e  $B_{1g}^2$ , respectivamente. Com o aumento da pressão, os modos  $A_g^2$  e  $B_{1g}^2$  deslocam-se para direita e para pressões maiores que 14 GPa, o modo  $B_{1g}^2$  não é mais observado. Com o aumento da pressão, o modo  $A_g^2$  desloca-se para direita, tornando-se largo e pouco intenso. Por outro lado, em 21 GPa um novo modo Raman ativo aparece em 233.4 cm<sup>-1</sup>, tornando-se estreito e intenso para maiores valores de pressão. Isto indica a nucleação de uma fase II de alta pressão para a liga FeSb<sub>2</sub>. Com a diminuição da pressão até 36.7 GPa, somente os modos Raman ativos para a nova fase de alta pressão são observados. Com a diminuição da pressão um processo de transição de fase reversível ocorre, voltando a aparecer os modos Raman da fase I.

Nas condições ambientes, o ângulo [(Sb(10)-Fe(7)-Sb(12))] é menor que o ângulo [(Sb(10)-Fe(7)-Sb(11))] (veja figura 30). No entanto, a distância interatômica Sb(10)-Sb(12) é menor que a distância Sb(10)-Sb(11). A distância interatômica Fe(7)-Sb(10) é menor do que a distância interatômica Fe(7)-Sb(12). A figura 30 mostra que com o aumento da pressão, o ângulo [(Sb(10)-Fe(7)-Sb(12))] mostra um mínimo e um máximo em 12.6 e 21 GPa, respectivamente. O oposto é observado para o ângulo [(Sb(10)-Fe(7)-Sb(11))]. A figura 31 mostra que as distâncias interatômicas Fe(7)-Sb(10) mostram um mínimo e a distância interatômica Fe(7)-Sb(12) mostra um máximo em 12.6 GPa. Fisicamente a ligação Fe(7)-Sb(10) torna-se forte e a ligação Fe(7)-Sb(12) torna-se fraca. Topologicamente uma significativa deformação do

já deformado octaedro é promovida. Em adição, a distância interatômica Sb(10)–Sb(12) mostra um mínimo em 12.6 GPa, indicando que o balanço dos termos atrativos e repulsivos da ligação favorece a coesão da estrutura. A combinação de todos estes resultados parece ser responsável pelo aumento da estabilidade estrutural da estrutura FeSb<sub>2</sub> observado em 14.3 GPa como mostrado na figura 26, onde o tamanho médio de cristalito em 14.3 GPa atinge um máximo local. A presença de ligações químicas defeituosas bem como a quebra de algumas destas ligações parece ser responsável pelo alargamento e a perda de intensidade observada nos modos Raman ativos  $A_g^2$  e  $B_{1g}^2$  mostrados na figura 34; decomposição da fase I como visto na figura 26; o aumento da fração volumétrica da fase amorfa e a nucleação da fase II, como sugerido pela análise Rietveld do padrão coletado em 14.3 GPa, a qual não cresce devido a presença da fase amorfa.

Os padrões de DRX para pressões entre 14.3 e 28.2 GPa mostram a presença da fase I e da fase II. A figura 34 mostra que para pressões maiores que 21.0 GPa uma nova fase de alta pressão é nucleada. Nas condições ambiente, os compostos TiSb<sub>2</sub>, VSb<sub>2</sub>, MnSb<sub>2</sub>, CoSn<sub>2</sub> e FeSb<sub>2</sub> cristaliza-se em uma estrutura do tipo CuAl<sub>2</sub> (simetria  $D_{4h}^{18}$ ) [46]. Para estes compostos, os modos ativos Raman na primeira zona de Brillouin são classificados de acordo com a seguinte representação irredutível: [69]

$$\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + 2E_g \quad (40)$$

Armbruster *et al.* [69] reportaram o espectro Raman nas condições ambientes para os compostos TiSb<sub>2</sub> e VSb<sub>2</sub>, na forma de pós e *single crystals*. Para TiSb<sub>2</sub> na forma de pó as posições dos modos Raman ativos são:  $A_{1g} = 172 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{1g} = 129 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{2g} = 180 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_g^1 = 83 \text{ cm}^{-1}$  e  $E_g^2 = 254 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto para o VSb<sub>2</sub> na forma de pó eles são:  $A_{1g} = 166 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{1g} = 116 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{2g} = 176 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_g^1 = 103 \text{ cm}^{-1}$  e  $E_g^2 = 229 \text{ cm}^{-1}$ . O modo  $A_{1g}$  é o mais intenso, enquanto os modos  $B_{1g}$  e  $E_g^1$  formam uma banda larga.

A dependência das posições dos modos Raman com a pressão para o modo  $A_g^2$  da fase I e o modo  $A_{1g}$  da fase II foram ajustadas de acordo com um polinômio de segundo grau como mostrado na figura 36. Os modos Raman acima mencionados foram ajustados com o auxílio de funções Lorentzianas, utilizando o *software* Origin [50].

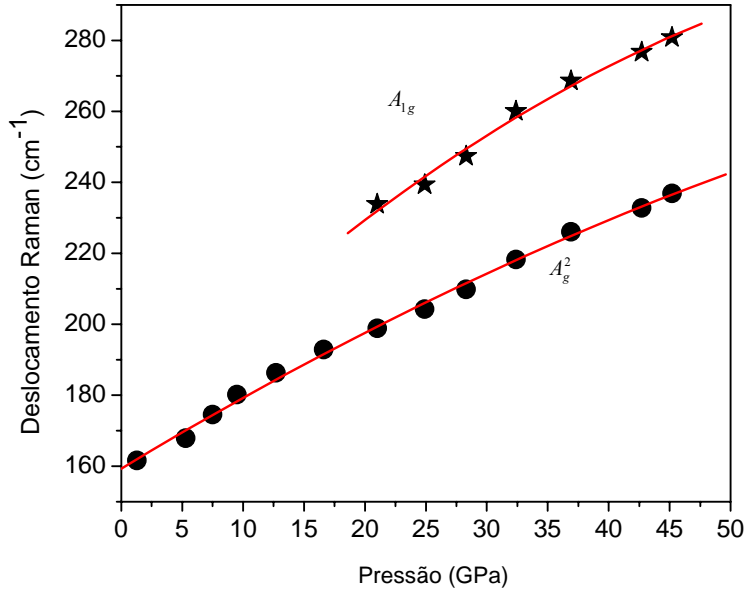


Figura 36. Dependência experimental dos modos Raman com a pressão para a fase I (círculos cheios) e para a fase II (estrelas cheias).

As funções que demonstram o comportamento dos modos Raman em função da pressão são dadas abaixo:

$$w(P)A_g^2 = 157.439 + 2.507P - 0.024P^2 \quad (\text{Fase I}) \quad (41)$$

$$w(P)A_{1g} = 169.062 + 3.441P - 0.021P^2 \quad (\text{Fase II}) \quad (42)$$

Assumindo que a fase II observada nas figuras 34 e 35 cristaliza-se numa estrutura do tipo CuAl<sub>2</sub>, é possível estimar a posição do modo Raman nas condições (P = 0 GPa) para o modo Raman ativo A<sub>1g</sub>. O valor calculado foi 169 cm<sup>-1</sup>, em razoável concordância com aquele reportado pelas referências [69,70].

O parâmetro de Grüneisen  $\gamma_o$  descreve o efeito da pressão no volume da rede, e consequentemente, nas frequências dos fônons envolvidos nos modos Raman. O parâmetro de Grüneisen pode ser calculado pela equação: [71,72]

$$\gamma_o = \frac{B_o}{\omega_o} \left( \frac{\partial \omega}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (43)$$

Onde  $B_o$  e  $\omega_o$  são o módulo de bulk em GPa e o número de onda em cm<sup>-1</sup> na pressão de 0 GPa. A partir do ajuste de uma EOS-BM referente aos dados de DRX em função da pressão, o valor para  $B_o = 75.5 \pm 3.2$  GPa para a fase I foi obtido, enquanto Wu *et al.* [60] reportou um valor de  $B_o = 68$  GPa para a fase II. Usando  $B_o$  e  $\omega_o$  na equação (43), os valores encontrados para o parâmetro de Grüneisen  $\gamma_o$ , para os modos A<sub>g</sub><sup>2</sup> e A<sub>1g</sub>, são 1.17 e 1.38, respectivamente.

## Capítulo 4 – Resultados alcançados em altas pressões para a liga $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

### 4.1. Procedimento de produção da liga $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Uma mistura com a estequiometria  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  contendo os pós no formato elementar de Sb (Aldrich, pureza 99,999 %) e Te (Alfa Aesar, pureza 99,999 %) foram lacrados em um cilindro de aço inoxidável, sob uma atmosfera de Ar, juntamente com várias esferas maciças também de aço inoxidável. A relação entre a massa das esferas para a massa total da mistura dos pós (BPR) foi de 7:1. O cilindro foi montado em um moinho de alta energia e após 3 horas de moagem a amostra como moída teve sua estrutura identificada como Romboédrica (S.G: R-3m, Z=3) [46]. O padrão DRX medido mostrou excelente concordância com aquele dado no banco de dados ICSD [46], código 2084. A referência [20] traz um estudo estrutural, óptico e fotoacústico do pó como moído e tratado termicamente. O mesmo pó como moído utilizado no trabalho acima publicado, foi utilizado para a realização de medidas de DRX e de ER na condição de altas pressões. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado através da equação (22) e o valor encontrado foi de 22 nm, confirmando o caráter nanométrico da amostra como moída.

### 4.2. Estado da arte do MN $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Os compostos isoestruturais pertencentes à família  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  são conhecidos por serem os mais promissores MT da atualidade, com temperaturas de trabalho próximas a temperatura ambiente ou abaixo [10-12]. Wang *et al.* reportaram o valor para a condutividade térmica de 1W/mK para o  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  no formato nanoestruturado o qual é quase cinco vezes menor que o mesmo composto no estado *bulk* (4.7 W/mK).

Nas condições ambiente, os MT isoestruturais pertencentes à família  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  cristalizam-se em uma estrutura romboédrica (S.G. R-3m, Z=3), a qual será chamada neste trabalho de fase I [46]. A estrutura romboédrica é formada por camadas (doravantes denotadas pelas letras maiúsculas L e N, as quais denotam *layer* e N o número da camada, respectivamente). Tomando como exemplo a liga  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , cada

camada é formada por cinco folhas (*sheets*) alternadas de Te e Sb (doravante denotadas como S1, S2, S3, S4 e S5).

Para a fase I, nas condições ambiente, as coordenadas atômicas mostradas na tabela 4, e parâmetros de rede,  $a=b=4.256 \text{ \AA}$  e  $c=30.458 \text{ \AA}$ , são reportados pelo código ICSD 2084 [46].

átomo	Sítio	X	Y	Z
Sb	6c	0	0	0.3988
Te	6c	0	0	0.7872
Te	3 <sup>a</sup>	0	0	0

Tabela 4: Coordenadas atômicas da liga  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nas condições ambiente.

Utilizando o *software* Crystal Office 98 [61] e os dados acima listados, a célula convencional foi construída e está mostrada na figura 37. Os círculos cheios verdes (menores) e rosas (maiores) representam os átomos de Te e Sb, respectivamente.

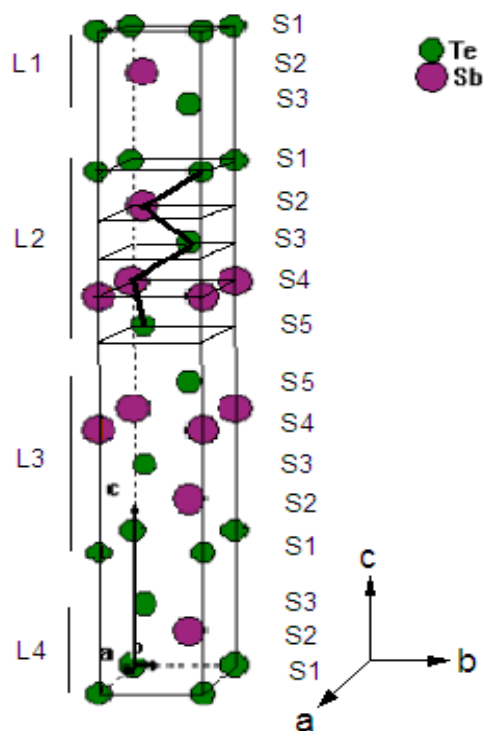


Figura 37. Célula unitária convencional da estrutura  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  – Fase I. Uma camada consiste de cinco folhas alternadas (S) de Te e Sb. O ângulo de sucessão é  $[\text{Te}(\text{S1})-\text{Sb}(\text{S2})-\text{Te}(\text{S3})-\text{Sb}(\text{S4})-\text{Te}(\text{S5})]$  formada por átomos ligados pela linha escura na camada L2.

O ângulo de sucessão  $[\text{Te}(\text{S1})-\text{Sb}(\text{S2})-\text{Te}(\text{S3})-\text{Sb}(\text{S4})-\text{Te}(\text{S5})]$  presente na L2 é mostrado na figura 37. Os átomos envolvidos neste ângulo estão ligados por uma linha escura sólida, onde os átomos  $\text{Te}(\text{S1})$ ,  $\text{Sb}(\text{S2})$  e  $\text{Sb}(\text{S4})$  ocupam na notação de Wyckoff os sítios 6c e os átomos  $\text{Te}(\text{S3})$  os sítios 3a [73]. A folha S3 pode ser vista como um "espelho". O eixo hexagonal  $c$  é perpendicular ao plano das camadas, enquanto o eixo  $a$  é paralelo às camadas. Dentro de cada folha as ligações químicas são do tipo iônico-covalentes, enquanto entre as folhas e entre as camadas as ligações são do tipo van der Waals [73].



Einaga *et al.* [74], usando pressões até 29.8 GPa no composto massivo  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (S.G. R-3m, Z=3) observaram três novas fases de alta pressão, as quais foram denominadas de fases II, III e IV. O padrão DRX da fase IV foi reproduzido assumindo uma estrutura cúbica desordenada,  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, *b.c.c.*, (S.G. Im -3m, Z = 1.2), na qual os átomos de Bi e Te compartilham os sítios *2a*, com frações de 0.4 e 0.6, respectivamente.

Zhu *et al.* [75], usando pressões até 52.1 GPa no composto massivo  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (S.G. R-3m, Z=3), também observaram as três fases de alta pressão descritas na referência [74]. Os padrões DRX das fases II e III foram reproduzidos assumindo estruturas monoclinicas ordenadas  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (S.G. C2/m, Z = 4) e  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (S.G. C2/c, Z = 4), respectivamente. De cálculos *ab initio*, estes pesquisadores propuseram uma estrutura monoclinica ordenada Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (S.G. C2/m, Z = 4) para a fase IV. Entretanto, o padrão de DRX foi bem reproduzido assumindo a estrutura cúbica desordenada,  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, proposta por Einaga *et al.* [74].

Posteriormente, Zhao *et al.* [76] usando pressões até 38.6 GPa no composto massivo  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (fase I) observaram três novas fases de alta pressão, denominadas fases II, III e IV. Novamente, o padrão de DRX da fase II foi bem reproduzido assumindo uma estrutura monoclinica ordenada similar a  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Entretanto, o padrão de DRX da fase III foi parcialmente reproduzido assumindo uma estrutura monoclinica desordenada (S.G. C2/m, Z = 1.2), na qual os átomos Sb e Te átomos compartilham os sítios *2a* e *4i*, na notação de Wickoff. O padrão de DRX da fase IV foi bem reproduzido assumindo uma estrutura cúbica desordenada similar a  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [74].

Desde que as ligas  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> são isoestruturais, fica claro que há uma divergência na literatura quanto a correta determinação das estruturas de fases III e IV verificadas em altas pressões para estes compostos.

Sakai *et al.* [77], estudou o efeito da diminuição da resistência elétrica do composto Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> em função do aumento da pressão. Na pressão próximo a 9 GPa um aumento local na curva de resistência *versus* pressão foi observado, voltando a cair em seguida. Este fenômeno esta relacionado com a transição da fase I para a fase II.

Jacobsen *et al.* [78] estudou o efeito de alta pressão no composto Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e observou a transição da fase I para fase II em uma pressão próxima de 8 GPa.

Recentemente, monocristais dos compostos  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  foram estudados teoricamente e experimentalmente por Vilaplana *et al.* [79], Gomis *et al.* [80] e Vilaplana *et al.* [81] para pressões máximas de 23, 26 e 30 GPa, respectivamente. Cálculos *ab-initio* visando prever a posição dos modos Raman ativos destes compostos em função da pressão foram realizados assumindo as estruturas  $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\gamma\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  [75] para as fases II e III, respectivamente. Para a fase IV a estrutura monoclinica ordenada  $\delta\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ , proposta por Zhu *et al.* [75] foi assumida, desde que os cálculos para uma fase cúbica desordenada (*b.c.c*) [74] não podem ser realizados utilizando o código VASP para a realização dos cálculos *ab-initio*. Excelente concordância entre os dados teóricos e experimentais foram obtidos. Dos dados experimentais de ER em função da pressão para os compostos  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  e  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  as FWHM dos modos Raman ativos foram *plotados* em função da pressão. Uma ETT foi observada ao longo dos eixos *a* e *c* nas pressões de 4, 3.5 e 5 GPa, para os compostos  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , respectivamente.

Para o composto  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , além de medidas de ER, Vilaplana *et al.* [91] mediram os padrões de DRX até 20 GPa. Além da fase I, uma transição para uma fase II em 9.7 GPa foi observada. O padrão de DRX para fase II foi bem reproduzido assumindo uma estrutura similar a  $\beta\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  [75]. A partir dos refinamentos dos padrões de DRX, foram *plotados* pressão reduzida *versus* tensão de Euler para os parâmetros de rede *a* e *c*. Uma ETT foi observada ao longo do eixo *a*, na pressão próxima de 5 GPa. Por outro lado, foram *plotadas* as FWHM dos modos Raman para a fase I *versus* pressão e estes mostraram uma ETT ao longo dos eixos *a* e *c*, como já observado para os compostos  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  [79, 80].

O apanhado de resultados apresentados acima, mostra que existe uma importante questão científica em aberto sobre o entendimento da razão pela qual medidas de ER mostram ETT ao longo dos eixos *a* e *c*, enquanto medidas DRX mostram ETT somente ao longo do eixo *a*. Os resultados que serão mostrados na próxima seção para o composto  $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  esclarecem esta questão em aberto.

Uma ETT está relacionada com a passagem de um extremo da banda de energia eletrônica (equivalente a um pico de van Hove na densidade de estados), através do nível de Fermi ( $\epsilon_F$ ) [7]. Este fenômeno está intimamente relacionado com o aumento da eficiência do MT quando mantidos a esta pressão onde ocorre a ETT [7].

### 4.3 Resultados alcançados envolvendo altas pressões para a liga $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Medidas de DRX realizadas *in situ* para a amostra como moída foram realizadas até a pressão máxima de 19.2 GPa. Não foram realizadas medidas DRX durante o regime de descompressão. A figura 38 mostra alguns padrões de DRX para pressões selecionadas. Com o aumento da pressão as seguintes mudanças estruturais são observadas: 1) a partir da pressão ambiente até 9.8 GPa, os padrões de DRX são característicos da fase  $\alpha\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  (fase I). Com o aumento da pressão os picos de difração são deslocados para maiores valores de posições  $2\theta$ , suas intensidades permanecem quase inalteradas, exceto aquela associada ao pico localizado em  $2\theta = 18.5^\circ$ , correspondente a família de planos (110), que diminuiu. Isto indica que os planos paralelos ao eixo  $c$  são os mais afetados pela pressão. 2) Em 9.8 GPa, o padrão de DRX mostra um ombro emergindo em torno da posição  $2\theta = 13.8^\circ$ , mostrando que a fase I começa uma transformação para uma nova fase de alta pressão (fase II) e, em 13.2 GPa a transformação está completa; 3) Entre 15.2 e 19.2 GPa, a fase II inicia uma transformação para uma segunda fase de alta pressão (fase III) a qual é quase completa em 19.2 GPa. Em 19.2 GPa, o pico de difração localizado na posição  $2\theta = 13.8^\circ$ , correspondente a família de planos  $(31\bar{2})$  da fase II esta com baixa intensidade e bastante largo, indicando que a fase II esta na iminência de seu desaparecimento.

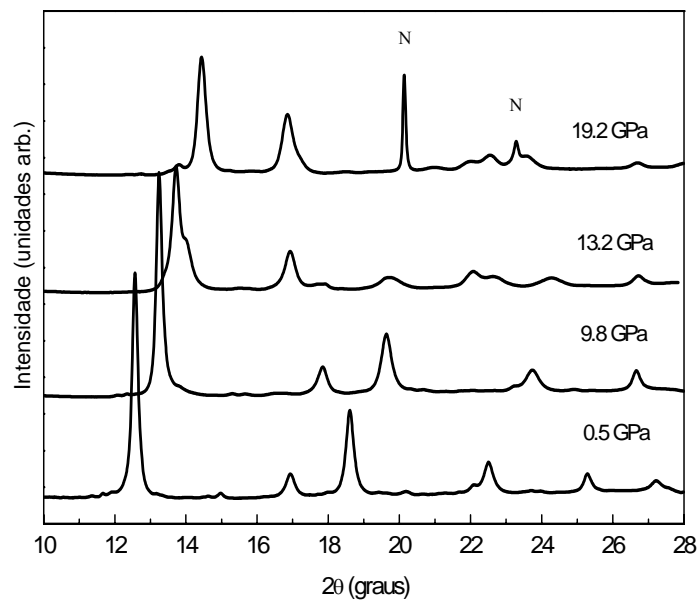


Figura 38. Padrões DRX selecionados em função da pressão para o MN Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> como moído.

Os padrões de DRX medidos até 9.8 GPa (fase I) foram refinados usando o MR [42,43] e os parâmetros estruturais refinados estão listados na tabela 5.

<b>P (GPa)</b>	<b>0.0</b>	<b>0.5</b>	<b>2.6</b>	<b>3.7</b>	<b>5.0</b>	<b>6.3</b>	<b>7.6</b>	<b>9.8</b>
<b>a (Å)</b>	4.2714	4.2582	4.2028	4.1726	4.1421	4.1130	4.0868	4.0470
<b>c (Å)</b>	30.4513	30.1274	29.6823	29.4506	29.2661	29.1015	28.9639	28.7938
<b>Sb 1 (z)</b>	0.3988	0.3984	0.4011	0.4014	0.3991	0.4030	0.4044	0.3963
<b>Te 1 (z)</b>	0.7872	0.7853	0.7864	0.7840	0.7846	0.7848	0.7849	0.7864

Tabela 5: Parâmetros estruturais refinados para a fase I do composto  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

As figuras 39 (a), (b) e (c) mostram os parâmetros de rede  $a$ ,  $c$ , o volume e a razão  $c/a$  *versus* pressão, respectivamente. Estas figuras também mostram os dados disponibilizados das referências [77,78].

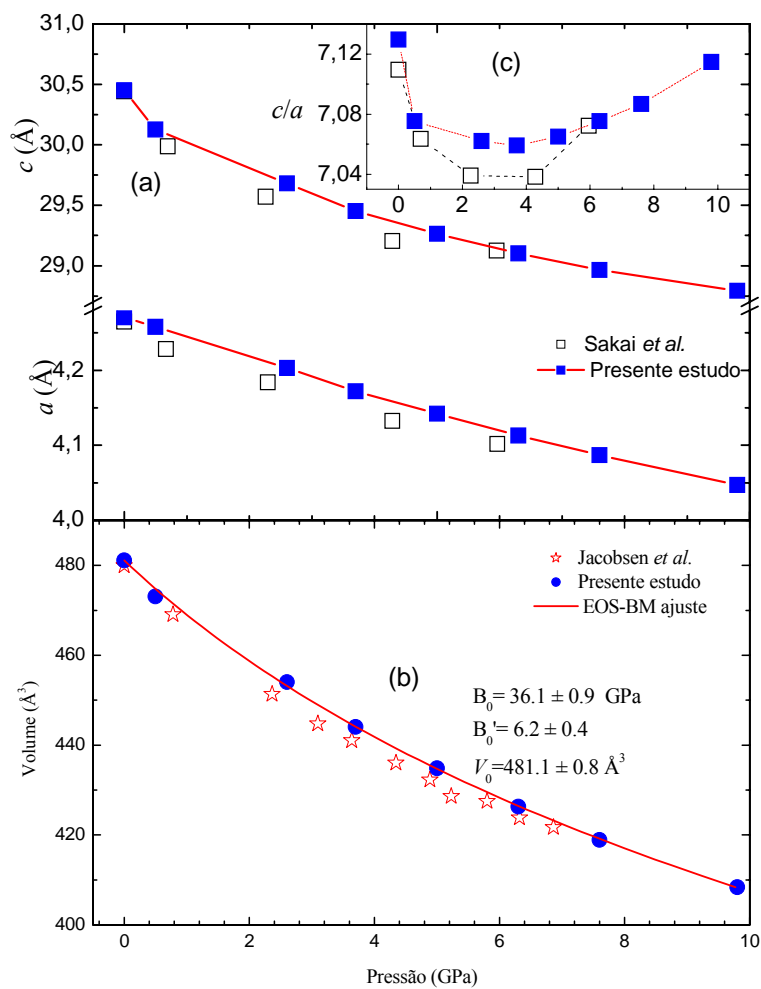


Figura 39. Parâmetros de rede, volume e razão  $c/a$  em função da pressão obtidos através de ajustes Rietveld. (a) parâmetros de rede, (b) volume e (c) razão  $c/a$ .

A figura 39 (c) mostra que a razão  $c/a$  decresce até 2.6 GPa, encontrando um mínimo em 3.7 GPa e aumentando em seguida. Um comportamento similar da razão  $c/a$  em função da pressão foi observado para as ligas  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [77],  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [81] e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [82]. O aumento na razão  $c/a$  indica que a parte repulsiva das ligações de van der Waals começam a ter um importante papel. O volume em função da pressão foi obtido através dos refinamentos Rietveld e nestes dados foi ajustada uma função EOS-BM (equação 6). Deste ajuste, veja figura 3 (b), os valores para o módulo de Bulk  $B_o = 36.1 \pm 0.9$  GPa e sua derivada  $B'_o = 6.2 \pm 0.4$  foram obtidos.

Trabalhos anteriores mostraram os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  *versus* pressão para os compostos  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [81] e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [82] onde somente foi observado ETT ao longo do eixo  $a$ , enquanto os dados de FWHM provenientes dos modos Raman ativos para os compostos  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [79],  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [80] e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [81] mostraram ETT ao longo dos eixos  $a$  e  $c$ .

A fim de entender qual a razão para os comportamentos citados acima e quais as mudanças estruturais causadas pela ETT no composto  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , o comportamento do ângulo de sucessão [Te(S1)-Sb(S2)-Te(S3)-Sb(S4)-Te(S5)] e as distância inter folhas, intra folhas e inter camadas em função da pressão, foram monitoradas. Para isto, os dados estruturais refinados mostrados na tabela 5 foram usados com o auxílio do programa Crystal Office 98 [61] para construir as células unitárias em função da pressão. A figura 40 mostra as mudanças no ângulo de sucessão [Te(S1)-Sb(S2)-Te(S3)-Sb(S4)-Te(S5)] *versus* pressão. O seguinte comportamento é observado: Partindo da pressão ambiente uma inicial diminuição é observada até 0.5 GPa, um mínimo em torno de 3.7 GPa, uma suave diminuição até 7.6 GPa, um abrupto aumento até 9.8 GPa. O valor para o ângulo de sucessão [Te(S1)-Sb(S2)-Te(S3)-Sb(S4)-Te(S5)] em 9.8 GPa é menor que aquele encontrado nas condições ambientes. Entretanto, neste intervalo de pressão, a fase I é instável energeticamente, devido ao alto nível de ligações químicas defeituosas e microdeformações presentes na rede. Em 3.7 GPa, pressão onde é observado a ETT, o ângulo de sucessão é mínimo, o que significa que a parte atrativa das ligações de van der Waals é momentaneamente maior que a parte repulsiva. Logo, nesta pressão os átomos pertencentes

as camadas estruturais estão com a maior coesão possível, considerando o intervalo de pressão entre 0 e 9.8 GPa.

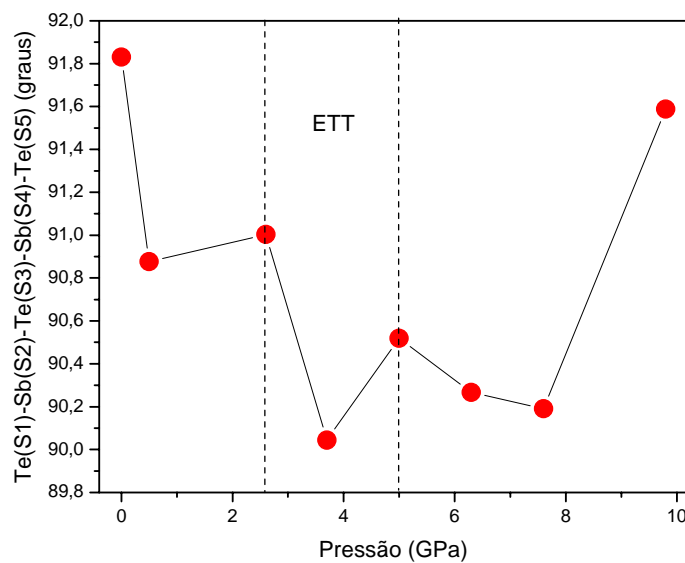


Figura 40. Dependência do ângulo de sucessão  $\text{Te(S1)-Sb(S2)-Te(S3)-Sb(S4)-Te(S5)}$  com a pressão. A linha sólida é somente um guia para os olhos.

A figura 41 mostra as distâncias intra folhas  $\text{Te(S1)-Te(S1)}$  em função da pressão (pentágonos cheios) para a camada L2. (veja figura 37).



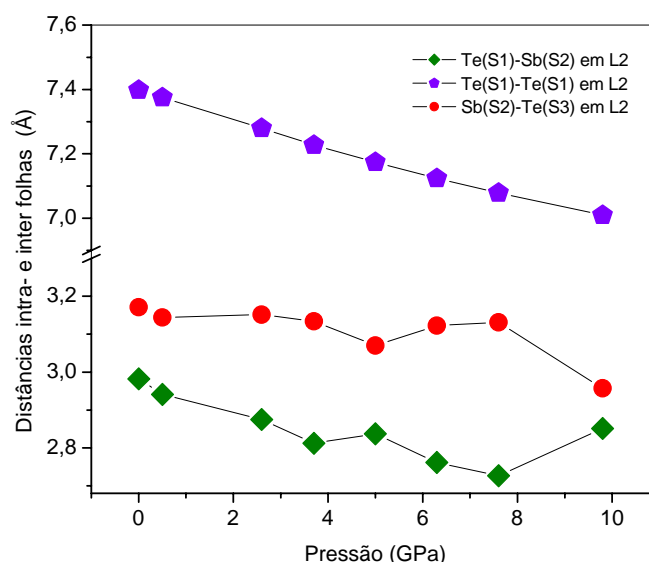


Figura 41. Dependência das distâncias: intra folhas Te(S1)-Te(S1), inter folhas Te(S1)-Sb(S2) e Sb(S2)-Te(S3) presentes na cama L2 com a pressão.

Para as distâncias Te(S1)-Te(S1) uma diminuição suave pode ser observado com o aumento da pressão. Sob condições ambientes, o ângulo de sucessão, as distâncias interatômicas Te(S1)-Sb(S2) e Sb(S2)-Te(S3) são  $91.83^\circ$ , 2.9823 e 3.1711 Å, respectivamente. A figura 41 também mostra as distâncias inter folhas Te(S1)-Sb(S2) (quadrados cheios) e Sb(S2)-Te(S3) (círculos cheios) *versus* a pressão para a camada L2. Um mínimo em 3.7 e 5 GPa são observados, respectivamente. Desde que os átomos de Te e Sb participam destas ligações químicas ao longo de diferentes folhas dentro da camada L2, estes mínimos indicam que o balanço dos termos atrativos e repulsivos das ligações de van der Waals favorecem a energia de coesão da estrutura, levando a uma maior estabilidade estrutural nestas pressões. De 7.6 para 9.8 GPa uma diminuição e aumento abruptos das distâncias

Sb(S2)-Te(S3) e Te(S1)-Sb(S2) são observados. Claramente é possível notar o rearranjo/instabilidade estrutural da célula unitária na iminência da transição da fase I para a fase II. Nesta região a distância intra folha Te(S1)-Te(S1) continua com um decaimento suave.

A figura 42 mostra as distâncias inter folhas Te(S1)L2-Sb(S4)L2 (estrelas cheias), a qual contém um mínimo em 5 GPa, inter camadas Te(S3)L1-Te(S1)L2 (círculos cheios) e Sb(S4)L2-Sb(S4)L3 (quadrados cheios), as quais contém um máximo e um mínimo na pressão de 3.7 GPa. A razão física para a observância dos pontos mínimos em 5 GPa é o mesmo do exposto no parágrafo acima. Por outro lado, o máximo e o mínimo observado em 3.7 GPa nas distâncias intercamadas Te(S3)L1-Te(S1)L2 e Sb(S4)L2-Sb(S4)L3 indicam que o balanço dos termos atrativo e repulsivos das ligações de van der Waals favorecem as energias de repulsão e coesão, respectivamente. Apesar dos valores para as distâncias inter folhas e inter camadas serem altas, contribuindo fracamente para a ETT observada em 3.7 GPa elas são suficientes para aumentar a razão  $c/a$  para pressões acima de 3.7 GPa. Dos resultados vistos nas figuras 40-42, fica claro que a ocorrência da ETT no composto  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  esta associado principalmente com as ligações de van der Waals.

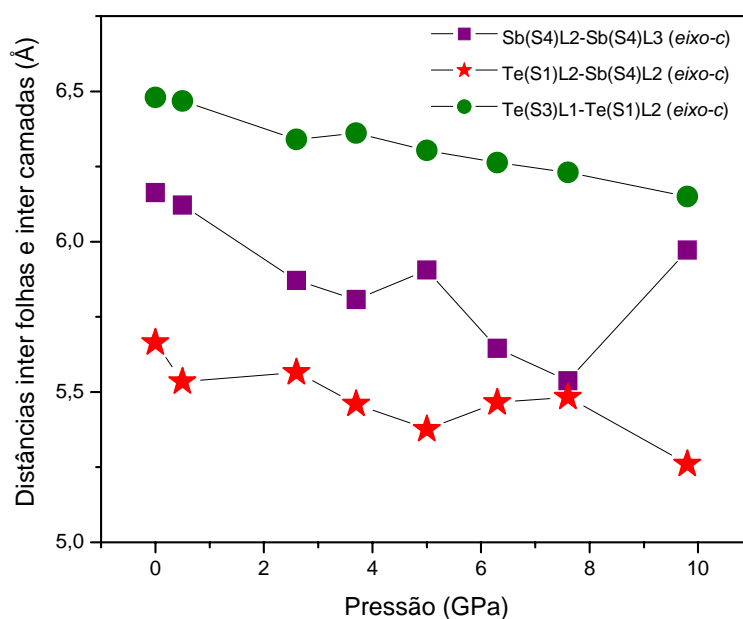


Figura 42. Dependência das distâncias: inter folhas Te(S1)L2-Sb(S4)L2, inter camadas Sb(S4)L2-Sb(S4)L3 e Te(S3)L1-Te(S1)L2. Átomos de Te e Sb estão locados no eixo c ao longo das camadas L1, L2 e L3 com a pressão.

Como já mencionado anteriormente, a partir dos dados de DRX em função da pressão para os compostos  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [81] e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [82] a ETT somente foi observado ao longo do eixo  $a$ , enquanto os dados de FWHM provenientes dos modos Raman ativos para os compostos  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [79],  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [80] e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [81] mostraram ETT ao longo dos eixos  $a$  e  $c$ . Esta aparente contradição pode ser explicada pelo seguinte argumento: DRX é uma técnica que fornece informação estrutural média. Assim ETT ao longo do eixo  $a$  foi observada devido a parte atrativa das ligações de van de Waals da ligação Te(S1)-Sb(S2) e Sb(S2)-Te(S3) dentro das camadas (veja figura 41) serem mais fortes devido as menores distâncias interatômicas. Em contraste, ETT ao longo do eixo  $c$  não foram observadas por DRX, devido às ligações de van der

Waals ao longo do eixo  $c$  serem mais fracas devido a maior distância interatômica (veja figura 42). Sua detecção exige técnicas mais sensíveis localmente, como por exemplo, ER. Os resultados Raman obtidos neste trabalho concordam com aqueles descritos nas referências 79-81.

O padrão DRX da fase II coletado em 13.2 GPa foi bem reproduzido assumindo uma estrutura similar àquela do composto  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (S.G C2/m,  $Z = 4$ ). A melhor simulação foi encontrada para os dados estruturais listados na tabela 6.

Átomo	Sítio	x	y	z
<b>Sb1</b>	4i	0.1971	0	0.2079
<b>Sb2</b>	4i	0.4599	0	0.2340
<b>Te1</b>	4i	0.2321	0	0.3965
<b>Te2</b>	4i	0.0451	0	0.6106
<b>Te3</b>	4i	0.3470	0	0.9853

Tabela 6: Parâmetros estruturais refinados para a fase II em 13.2 GPa.

Os parâmetros de rede obtidos foram:  $a = 14.3717 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.0138 \text{ \AA}$  e  $c = 17.0901 \text{ \AA}$ . O ângulo interno e a densidade encontrados foram  $\beta = 149.12^\circ$  e  $\rho = 8.224 \text{ g cm}^{-3}$ . Os valores que ilustram a qualidade do refinamento são  $wRp = 2.07\%$  e  $Rp = 1.62\%$ .

A figura 43 mostra o padrão experimental e simulado em 13.2 GPa, onde um excelente acordo entre eles pode ser notado. Os picos locados nas posições  $2\theta = 17.9^\circ$  e  $20.7^\circ$  são pertencentes à estrutura cúbica do Neônio [62]. Zhao *et al.* [76] também reproduziram a fase II assumindo uma estrutura similar a aquela  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

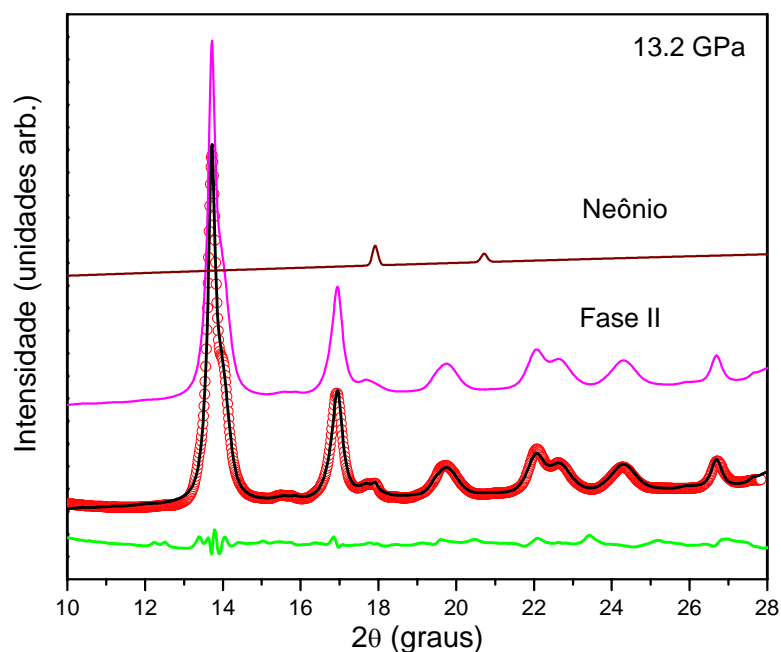


Figura 43. Padrão DRX da fase II de alta pressão em 13.2 GPa (círculos abertos), e simulação (linha sólida) considerando os dados estruturais mostrados na tabela 6.

Como mencionado anteriormente, existe uma divergência quanto a correta determinação das fases III e IV dos compostos isoestruturais pertencentes a família  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ . A maior pressão utilizada neste trabalho permitiu somente ser coletada o padrão para fase III de alta pressão da liga  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  em 19.2 GPa. Assim ambos os modelos estruturais para as fases monoclinicas ordenadas (S.G.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ) e desordenadas (S.G.  $C2/m$ ,  $Z = 1.2$ ), propostas nas referências [75,76] foram consideradas para a realização das simulações do padrão de DRX coletado em 19.2 GPa. A figura contendo a simulação utilizando a fase monoclinica ordenada proposta por Zhu *et al.* [75] é mostrada na figura 44. Uma pequena quantidade de fase II

remanescente, foi levada em conta durante a realização dos refinamentos.

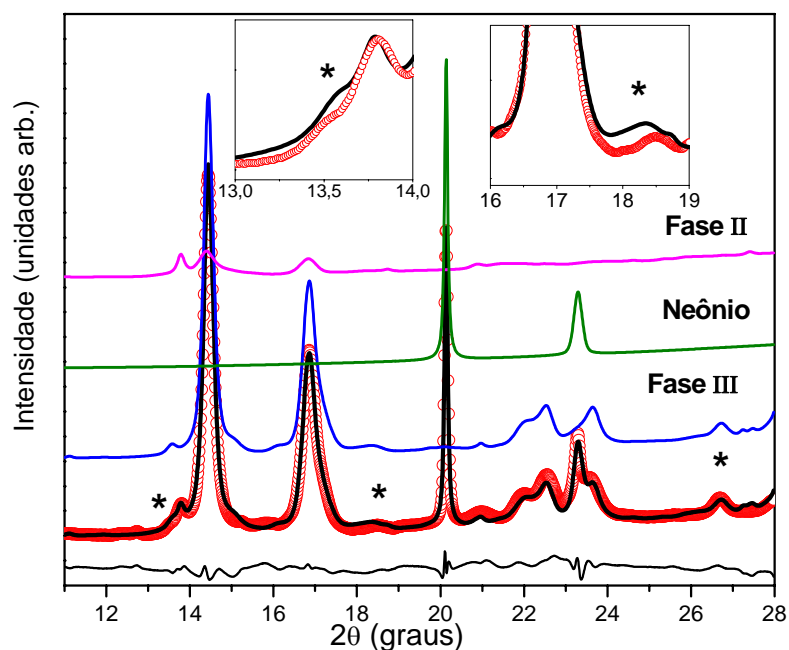


Figura 44. Padrão de DRX para a fase III de alta pressão, coletado em 19.2 GPa (círculos abertos) e simulação Rietveld (linha sólida) para a estrutura monoclinica ordenada (S.G C2/c, Z=4). A intensidade residual é mostrada na linha sólida inferior.

A tabela 7 mostra os parâmetros estruturais obtidos após o refinamento Rietveld, considerando a fase monoclinica ordenada cujo refinamento é mostrado na figura 44. Os parâmetros de rede obtidos foram:  $a = 9.7082 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.8028 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.0356 \text{ \AA}$ . O ângulo interno, a densidade e o volume encontrados foram  $\beta = 134.89^\circ$ ,  $\rho = 8.860 \text{ g cm}^{-3}$  e

$V=469.58 \text{ \AA}^3$ . Os valores que ilustram a qualidade do refinamento são  $wRp=4.27\%$ ;  $Rp=3.27\%$ ;

Atomo	Sítio	x	y	z
<b>Sb1</b>	8f	0.2772	0.1201	0.8393
<b>Te1</b>	8f	0.5843	0.3585	0.9391
<b>Te2</b>	4e	0	0.5819	0.25

Tabela 7: Parâmetros estruturais refinados para a fase III em 19.2 GPa, considerando o modelo estrutural dado por Zhu et al. [75].

A figura contendo a simulação utilizando a fase monoclinica desordenada proposta por Zhao *et al.* [76] é mostrada na figura 45. Uma pequena quantidade de fase II remanescente, foi levada em conta durante a realização dos refinamentos.

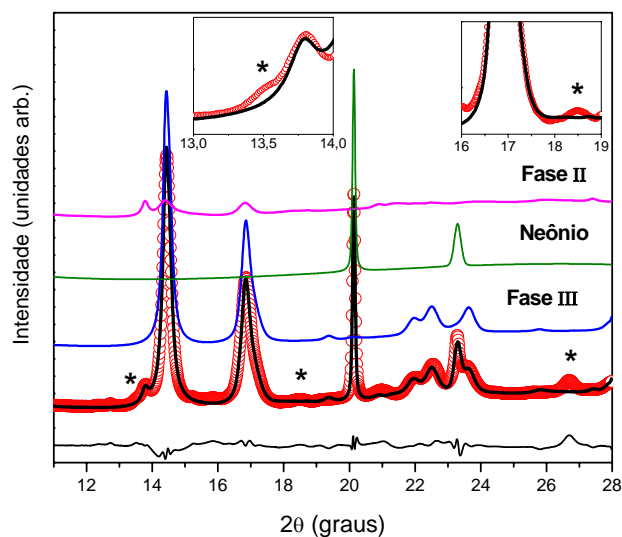


Figura 45. Padrão de DRX para a fase III de alta pressão, coletado em 19.2 GPa (círculos abertos) e simulação Rietveld (linha sólida) para a estrutura monoclinica ordenada (S.G C2/c, Z=4). A intensidade residual é mostrada na linha sólida inferior.

A tabela 8 mostra os parâmetros estruturais obtidos após o refinamento Rietveld, considerando a fase monoclinica desordenada cujo refinamento é mostrado na figura 45. Os parâmetros de rede obtidos foram:  $a = 8.1899 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.6256 \text{ \AA}$  e  $c = 3.7174 \text{ \AA}$ . O ângulo interno, a densidade e o volume encontrados foram  $\beta = 88.86^\circ$ ;  $\rho = 8.863 \text{ g cm}^{-3}$  e  $V = 140.83 \text{ \AA}^3$ . Os valores que ilustram a qualidade do refinamento são  $wRp = 4.27\%$ ;  $Rp = 3.15\%$ .



Atom	Site	x	y	z
Sb/Te1	2a	0	0	0
Sb/Te2	4i	0.6780	0	0.3310

Tabela 8: Parâmetros estruturais refinados para a fase III em 19.2 GPa, considerando o modelo estrutural dado por Zhao et al. [76] Ocupação (Sb) = 0.4, Ocupação (Te) = 0.6.

Os picos localizados nas posições  $2\theta = 20.1^\circ$  e  $23.3^\circ$  são pertencentes à estrutura cúbica do Neônio [62]. Os dois aumentos mostrados nas figuras 44 e 45 mostram que a estrutura monoclinica ordenada proposta por Zhu *et al.* [75] reproduz todos os picos pertencentes a fase III para o padrão coletado em 19.2 GPa. Por outro lado, os dois aumentos mostrados na figura 45 mostram que a estrutura monoclinica desordenada proposta por Zhao *et al.* [76] não foi capaz de reproduzir os picos localizados nas posições  $2\theta = 13.5^\circ$ ,  $18.3^\circ$  e  $26.7^\circ$ .

Existem algumas condições que as estruturas monoclinicas ordenadas propostas para as fases II e III devem satisfazer:

i) a densidade da nova fase deve ser maior que aquela prevista para a fase anterior, enquanto o volume da célula unitária dividido pelo número de fórmulas químicas (V/Z) deve ser menor.

ii) a menor distância interatômica Sb-Te nunca pode ser menor que a soma dos raios covalentes para os átomos de Sb e Te.

Nas condições ambiente e à pressão de 9.8 GPa o volume e a densidade da fase I foram os seguintes:  $V = 478.90 \text{ \AA}^3$  ( $V/Z = 159.63 \text{ \AA}^3$ ),  $\rho = 7.639 \text{ g cm}^{-3}$  e  $408.41 \text{ \AA}^3$  ( $V/Z = 136.14 \text{ \AA}^3$ ),  $8.224 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivamente. Para a fase II em 13.2 e 19.2 GPa os valores para o volume e a densidade foram os seguintes:  $V = 505.83 \text{ \AA}^3$  ( $V/Z = 126.46 \text{ \AA}^3$ ),  $8.224 \text{ g cm}^{-3}$  e  $471.46 \text{ \AA}^3$  ( $V/Z = 117.86 \text{ \AA}^3$ ),  $8.823 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivamente. Para a fase III em 19.2 GPa os valores para o volume e a densidade encontrados foram os seguintes:  $V = 469.55 \text{ \AA}^3$  ( $V/Z = 117.39 \text{ \AA}^3$ ) e  $8.860 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivamente. Em 19.2 GPa, o volume e a densidade das fases II e III são similares, sugerindo que a fase III é um rearranjo topológico (distorção estrutural) da fase II.

A figura 46 mostra a razão  $V/Z$  versus pressão, para as os refinamentos estruturais realizados. Desta figura podemos observar comportamentos diferentes para as fases I e II. Vilaplana *et al.* [81] observaram um comportamento semelhante para a razão  $V/Z$  em função da pressão para o composto  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

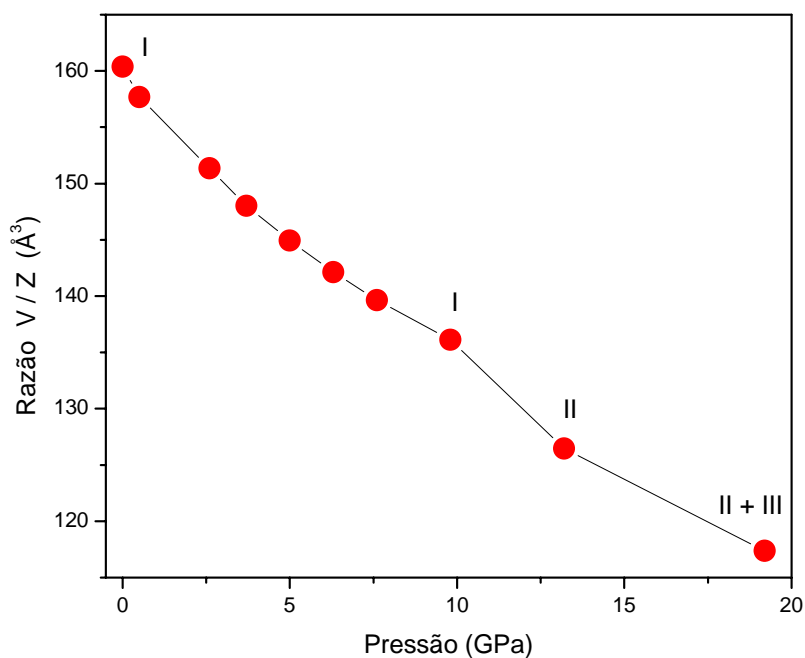


Figura 46. Dependência da razão  $V/Z$  em função da pressão para a liga  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  até 19.2 GPa.

Os raios covalentes do Sb e do Te são 1.41 e 1.37  $\text{\AA}$ , respectivamente [51]. Usando os dados estruturais fornecidos nas tabelas 7 e 8 juntamente com o *software* Crystal Office 98 [61], a menor distância calculada para a fase II e para a fase III é 2.99  $\text{\AA}$  e 3.04  $\text{\AA}$ , respectivamente.

Do Refinamento estrutural para a fase III, usando o modelo monoclinico desordenado proposto por Zhao *et al.*, [76] o volume e a densidade obtidos foram:  $V=142.14 \text{ \AA}^3$  e  $\rho = 8.78 \text{ g cm}^{-3}$ . O número de fórmulas químicas foi calculado utilizando a expressão:

$$\rho = 1.66042 \times Z \times \sum A/V \quad (44)$$

Onde  $\rho$  é a densidade em  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $\sum A$  é a soma dos pesos atômicos de 2 x Sb e 3 x Te, e V é o volume de uma célula unitária em  $\text{\AA}^3$  [66]. O valor obtido para foi  $Z = 1.2$ , levando um valor para a razão  $V/Z = 118.45 \text{ \AA}^3$ . Este valor é da mesma ordem de grandeza daquele reportado para a fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  [74]. Assim, o modelo estrutural monoclinico desordenado proposto por Zhao *et al.* [76] para a fase III foi descartado somente pelo fato de não ser capaz de reproduzir todos os picos e ombros mostrados na figura 45. Como será mostrado futuramente, medidas de ER em função da pressão para a fase II em 13.8 GPa e para a fase III em 19.1 são muito similares, sugerindo que a estrutura da fase III é de fato uma estrutura ordenada.

A figura 47 mostra os espectros Raman em função da pressão para o MN  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Medidas de ER em função da diminuição da pressão não foram coletadas. Os modos Raman ativos observados para o Te estão indicados na figura. Estes modos têm as seguintes posições:  $A_1 \approx 125 \text{ cm}^{-1}$  ( $119.7 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $E \approx 143 \text{ cm}^{-1}$  ( $139.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Os números entre parênteses são aqueles reportados na referência [82]. Picos de difração pertencentes ao Te não foram observados pelas medidas de DRX devido à pequena fração volumétrica existente deste elemento. Richter *et al.* [83] estudou o efeito da pressão para os modos Raman ativos do Te. Com o aumento da pressão, as posições dos modos Raman deslocam-se para a esquerda. Este comportamento é observado na figura 49. Para pressões maiores que 4.8 GPa os modos Raman de Te não são mais observados.

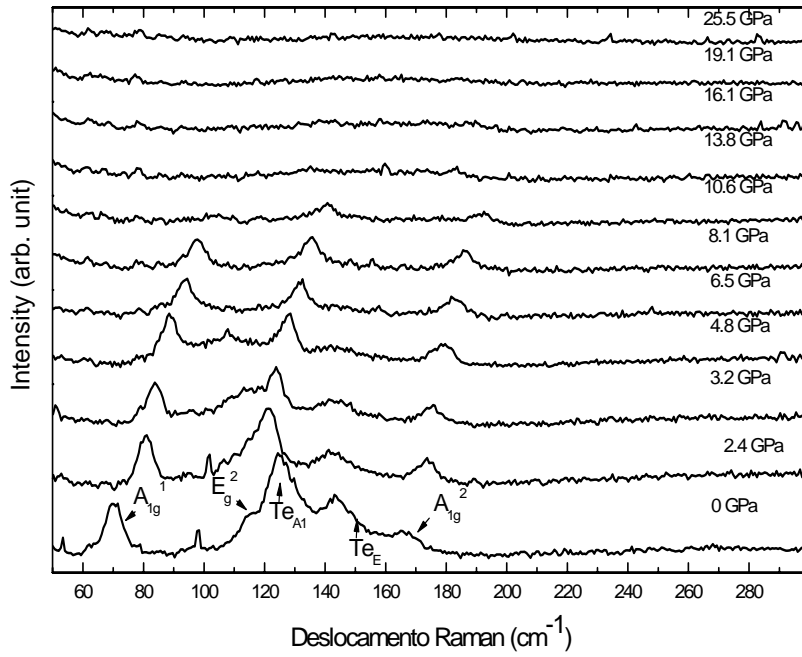


Figura 47. Espectros Raman em função da pressão para o MN  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Os modos Raman do Te estão indicados. O comprimento de onda utilizado foi de 514.5 nm.

Para pressões até 10.6 GPa as posições dos modos Raman deslocam-se para direita, se alargam e tem suas intensidades diminuídas. Estes desaparecem em 13.8 GPa, indicando uma gradual transformação da fase I para a fase II.

Nas condições ambientes, os modos Raman e infravermelhos ativos localizados na primeira zona de Brillouin são classificados de acordo com a seguinte representação irredutível: [84]

$$\Gamma = 2(A_{1g} + E_g) + 3(A_{2u} + E_u) \quad (45)$$

As letras  $u$  e  $g$  denotam os modos infravermelhos e Raman ativos. Recentemente Sosso *et al.* [85] utilizando teoria de densidade funcional de perturbação, previram as posições dos modos Raman ativos para a fase I da liga  $\text{Sb}_2\text{T}_3$  nas condições ambientes. As posições dos modos Raman são:  $E_g^1 = 46 \text{ cm}^{-1}$  ( $49 \text{ cm}^{-1}$ ),  $A_{1g}^1 = 62 \text{ cm}^{-1}$  ( $67 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_g^2 = 113 \text{ cm}^{-1}$  ( $117 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $A_{1g}^2 = 166 \text{ cm}^{-1}$  ( $169 \text{ cm}^{-1}$ ). Os números entre parênteses são valores experimentais reportados na referência [85]. Sosso *et al.* [85] também correlacionaram cada modo Raman ativo com a representação das vibrações dos átomos envolvidos nos modos Raman mencionados. Os modos  $E_g$  estão relacionados com vibrações no plano das camadas (eixo  $a$ ), enquanto os modos  $A_{1g}$  correspondem a vibrações ao longo do eixo  $c$ , perpendiculares às camadas.

A figura 48 mostra a dependência da pressão em função da posição central dos modos Raman ativos  $E_g^2$ ,  $A_{1g}^1$  e  $A_{1g}^2$  até a pressão de 10.6 GPa. As posições dos modos Raman foram obtidas através de ajustes de funções Lorentzianas utilizando o *software* Origin [50].

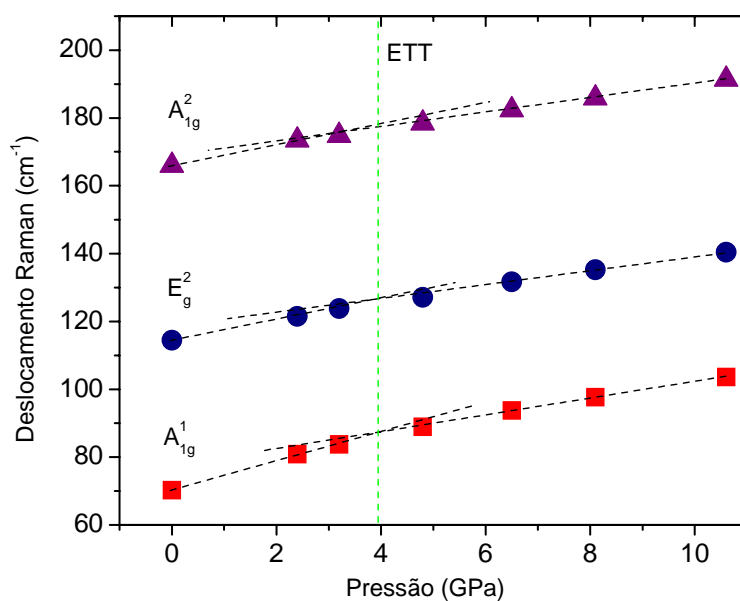


Figura 48. Dependência das posições dos modos Raman em função da pressão para a fase I. As linhas pontilhadas representam os diferentes comportamentos dos modos Raman com a pressão.

Todos os modos Raman exibem deslocamentos para maiores frequências em função do aumento da pressão. Uma mudança no comportamento dos deslocamentos das posições dos modos Raman são observados na pressão em torno de 4 GPa, indicando a ocorrência da ETT.

A figura 49 mostra a dependência das FWHM em função da pressão para os modos Raman presentes.

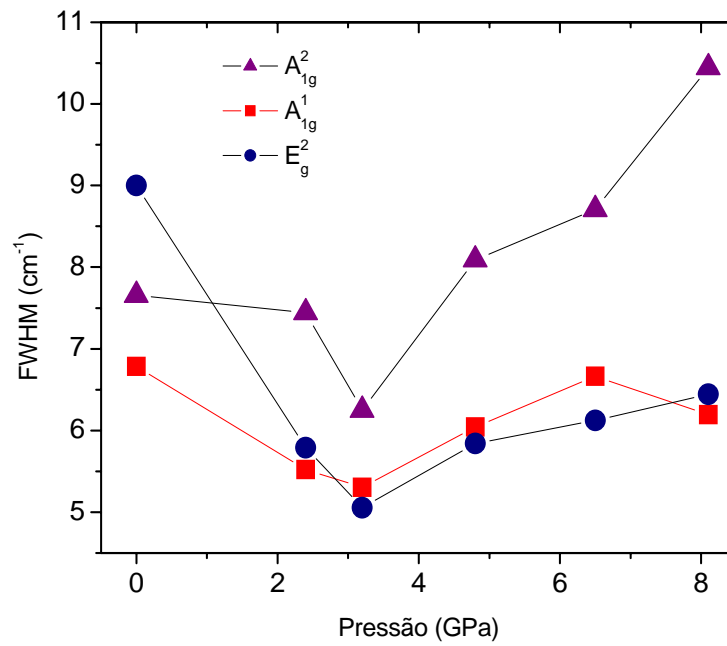


Figura 49. Dependência das FWHM dos modos Raman em função da pressão para a fase I. As linhas sólidas são guias para os olhos.

Pode-se observar um mínimo para a pressão próxima de 3.2 GPa para os modos  $E_g^2$ ,  $A_{1g}^1$  e  $A_{1g}^2$ , corroborando a existência de uma ETT relacionada com as vibrações associadas aos eixos  $a$  (associado ao modo  $E_g^2$ ) e  $c$  (associados aos modos  $A_{1g}^1$  e  $A_{1g}^2$ ). Estes resultados estão em boa concordância com aqueles reportados para os compostos no estado bulk:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [79],  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [80] e  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [81]. Como documentado na referência 80 a anomalia de estreitamento observada para o modo  $A_{1g}^2$  indica forte acoplamento elétron-fônon levando o enrijecimento deste modo, enquanto um alargamento observado para os

modos  $A_{1g}^2$  e  $E_g^2$  indicam importante acoplamento fônon-fônon, levando ao amolecimento destes modos.

A dependência da pressão com os deslocamentos Raman mostrados na figura 48 foi aproximadamente ajustada por um polinômio de segunda ordem:

$$\omega(P) = \omega_0 + A P + B P^2 \quad (46)$$

Onde  $\omega_0$  é a posição do modo Raman em  $\text{cm}^{-1}$  para a pressão  $P = 0$  GPa. Os ajustes não estão mostrados na figura. Os polinômios obtidos foram:

$$\omega(P) A_{1g}^1 = 70.58 + 4.42 P - 0.13 P^2 \quad (47)$$

$$\omega(P) A_{1g}^2 = 166.35 + 2.75 P - 0.04 P^2 \quad (48)$$

$$\omega(P) E_g^2 = 114.20 + 2.86 P - 0.88 P^2 \quad (49)$$

A resistência ao efeito de alta pressão nos modos Raman ativos podem ser melhor entendidos considerando a primeira derivada das equações 47, 48 e 49.

$$d\omega/dP = A + 2BP \quad (50)$$

A figura 50 mostra a derivada a partir das expressões analíticas obtidas acima. Desta figura observa-se que o modo  $A_{1g}^1$  é o mais afetado



pela pressão, seguido dos modos  $E_g^2$  e  $A_{1g}^2$ .

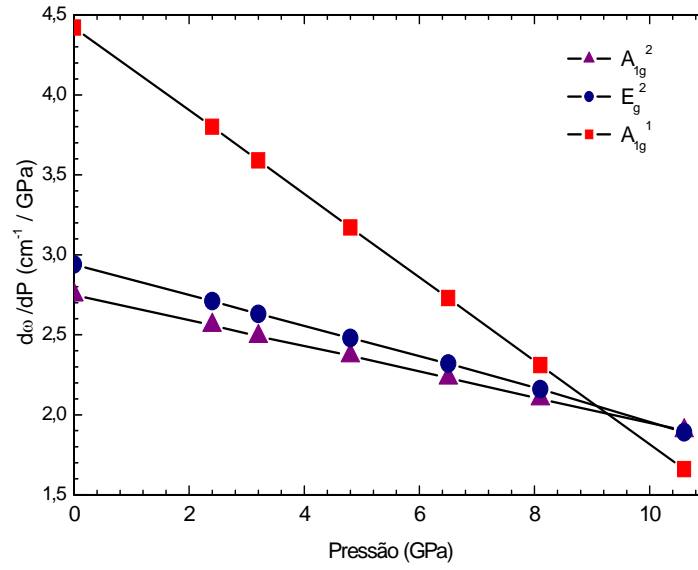


Figura 50. Derivada das expressões analíticas 47, 48 e 49. As linhas sólidas são apenas guias para os olhos.

O parâmetro de Grüneisen  $\gamma_0$  (equação 43) foi calculado para os modos Raman ativos encontrados considerando o valor para o módulo de Bulk aquele obtido anteriormente pelas medidas de DRX ( $B_0 = 36.1 \pm 0.9$  GPa). Os valores obtidos foram 2.27, 0.90, e 0.60, para os modos  $A_{1g}^1$ ,  $E_g^2$  e  $A_{1g}^2$ , respectivamente. Novamente é observado que o modo  $A_{1g}^1$  é o mais afetado pela pressão, seguido dos modos  $E_g^2$  e  $A_{1g}^2$ .

De acordo com a referência [80] 30 modos vibracionais são teoricamente previstos para a fase II de alta pressão para o composto

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Os modos Raman e infravermelhos ativos localizados na primeira zona de Brillouin são classificados de acordo com a seguinte representação irredutível:

$$\Gamma = (10A_g + 10B_u) + (5B_g + 5A_u), \quad (51)$$

Onde  $u$  e  $g$  são os modos infravermelhos e Raman, respectivamente. Assim, 15 modos Raman  $(10A_g + 5B_g)$ , são previstos para a fase II de alta pressão da liga  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Suas posições teóricas e experimentais são dadas na referência [80]. Estes modos estão concentrados no intervalo de frequência entre 50 e 200  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 51 mostra as medidas de ER para as pressões entre 13.8 e 25.5 GPa. Entre 100 e 200  $\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda larga principal e outras duas bandas largas secundárias são observadas entre 225 e 650  $\text{cm}^{-1}$ , cujas intensidades decaem com o aumento da pressão. Estas duas últimas bandas não são reportadas na referência [80]. Até o momento nós não temos explicação para estas duas últimas bandas observadas. A banda larga observada entre 100 e 200  $\text{cm}^{-1}$  esta em ótima concordância com o largo pico observado na referência [80] em 14.5 GPa.

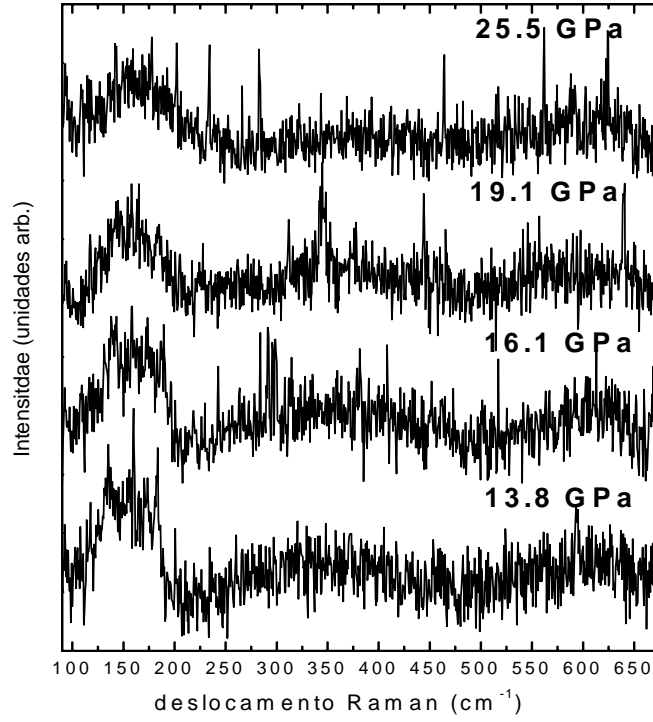


Figura 51. Medidas de ER em função da pressão para a fase II (até 16.1 GPa) e da fase III (até 25.5 GPa) da liga  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . O comprimento de onda de excitação foi de 514.5 nm.

De acordo com a referência [80] 30 modos vibracionais foram teoricamente previstos para a fase III de alta pressão para o composto  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Os modos Raman e infravermelhos ativos localizados na primeira zona de Brillouin são classificados de acordo com a seguinte representação irreduzível:

$$\Gamma = (7A_g + 7A_u) + (8B_g + 8B_u). \quad (52)$$

Assim, 15 modos Raman ( $7A_g + 8B_g$ ) são previstos para a fase III de alta pressão da liga  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Suas posições teóricas e experimentais em 15.2 GPa são dadas na referência [80]. Estes modos estão concentrados no intervalo de frequência entre  $50 - 200 \text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, devido ao alargamento daqueles modos Raman, apenas duas bandas centradas em  $75$  e  $140 \text{ cm}^{-1}$  são observadas até a pressão de 24.3 GPa. Na figura 51, em 25.5 GPa, somente a banda larga centrada em  $140 \text{ cm}^{-1}$  foi observada. Estes resultados corroboram o fato que a fase III de alta pressão para o composto  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  é uma estrutura monoclinica ordenada, como previsto por Zhu *et al.* [75] para o composto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

## Capítulo 5 – Conclusões

Neste trabalho de doutorado os materiais nanoestruturados  $\text{FeSb}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  foram produzidos por moagem mecânica. Para o material nanoestruturado  $\text{FeSb}_2$  suas propriedades ópticas, estruturais e térmicas foram estudadas para a amostra como moída e tratada termicamente em duas diferentes temperaturas. O mesmo pó como moído foi utilizado para realização de medidas em altas pressões, através de medidas realizadas *in situ* de difração de raios X e espectroscopia Raman em função da pressão. Através destas medidas, sua estabilidade estrutural e óptica foi avaliada em função da pressão. Através de medidas de difração de raios X e espectroscopia Raman em função da pressão, uma transformação da fase I (ortorrômbica) para a fase II (tetragonal) foi observada experimentalmente. O material nanoestruturado  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  também teve suas propriedades estruturais e ópticas estudadas através de medidas realizadas *in situ* de difração de raios X e espectroscopia Raman em função da pressão. Três transições de fases foram observadas por difração de raios X, em acordo com outros resultados já reportados na literatura. Um estudo das distâncias interatômicas e do ângulo de sucessão [Te(S1)-Sb(S2)-Te(S3)-Sb(S4)-Te(S5)] forneceu uma compreensão mais apurada do fenômeno físico relacionado com uma transição eletrônica topológica. Medidas de espectroscopia Raman em função da pressão corroboraram os resultados obtidos por difração de raios X. O modelo estrutural correto para a fase III de alta pressão foi estabelecido como sendo aquele similar ao proposto por Zhu et al. [75] para o composto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Assim, o modelo estrutural proposto por Zhao et al. [76] para a fase III do composto  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  foi descartado.

## Referências bibliográficas

- [1] S. Wojciechowski. New trends in the development of mechanical engineering materials. **J. of Mat. Process. Tech.** v .106, p. 230, 2000.
- [2] Yana, X.; Heab, D.; Xua, C.; Rena, X.; Zhoua, X.; and Liua, S.; Compressibility determination by electrical resistance measurement: a universal method for both crystalline and amorphous solids. **High Press. Res.**, v. 32, p. 482, 2012.
- [3] Jung, J.; Lefeld-Sosnowska, M.; High pressure induced defect formation in silicon single crystal. **Philosophical Magazine A**, V.50, p. 233, (1984).
- [4] Campos, C.E.M.; de Lima, J. C.; Grandi, T. A.; Itié, J. P.; Polian, A.; Chervin, J. C.; Pizani, P. S. and Saitovich, E. B.; J. Phys.: The pressure-induced phase transition of mechanically alloyed nanocrystalline GaSb. **J. Phys. Condens. Matter**, V. 20, p. 275212, (2008).
- [5] Scott, P. R.; Crowa, J. A.; LeGeros, R. Z.; Kruger, M.B.; A pressure-induced amorphous phase transition in magnesium-substituted  $\beta$ -tricalcium phosphate. **Solid State Communications**, V. 151, Cap. 21, p. 1609, (2011).
- [6] Buchner, S.; Soares, P.; Pereira, A. S.; Ferreira, E. B. and Balzaretti, N.M. Effect of high pressure in the  $\text{Li}_2\text{O}$ – $2\text{SiO}_2$  crystallization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, V. 356, p. 3004, 2010.
- [7] Chandra Shekara, N.V.; Polvani, D. A.; Mengb, J.F. and Badding, J.V. Improved thermoelectric properties due to electronic topological transition under high pressure. **Physica B**, V. 358, p. 14 (2005)
- [8] Ibáñez, J.; Segura, A.; García-Domene, B.; Oliva, R.; Manjón, F. J.; Yamaguchi, T.; Nanishi, Y.; and Artús, L. High-pressure optical absorption in InN: Electron density dependence in the wurtzite phase and reevaluation of the indirect band gap of rocksalt InN. **Phys. Rev.B**, V. 86, p. 035210 (2012).

- [9] Li, J.; Liu, W.; Zhao, L. and Zhou, M. High-performance nanostructured thermoelectric materials. **NPG Asia Mater.** V.2(4), p. 152 (2010).
- [10] Tritt, T. M.; Holey and Unholey Semiconductors, **Science**, v. 283, p. 804, 1999.
- [11] Sales, B. C.; Mandrus, D.; Williams, R. K.; Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials. **Science**, v. 272, p. 1325, 1996.
- [12] DiSalvo, F. J. Thermoelectric Cooling and Power Generation **Science**. V. 285, p. 703, (1999).
- [13] Ovsyannikov, S.V.; Shchennikov, V.V.; High-pressure routes in the thermoelectricity or how one can improve a performance of thermoelectrics. **Chem. Mater.** v. 22, p. 635 (2010).
- [14] Gleiter, H. Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives, **Nanostruct. Mater.**, v.1, p. 1(1992).
- [15] Grandi, T. A.; Estudo de materiais nanocristalinos: Cinética de formação da liga  $Zi_{20}Zn_{80}$  utilizando Níquel nanocristalino. **Tese (Doutorado)** – Universidade Federal de Santa Catarina. 1999.
- [16] Gleiter, H.; On the structure of grain boundaries in metals. **Mat. Sci. Eng.** v. 52, p. 92-131, 1982.
- [17] de Lima, J. C.; dos Santos V, H, F.; Grandi,T,A.; D'Ajello, P, C, T. ; and Dmitriev, A.; Thermodynamic considerations about the formation of alloys by mechanical alloying. **Phys. Rev. B.** v. 62, p.8871, 2000.
- [18] Tjong, S. C.; Haydn Chen.; Nanocrystalline materials and coatings, **Mat. Sci. Eng.** v. 45, p.1-88, 2004.
- [19] Suryanarayana, C.; Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science.** v. 46, p. 1-184, 2001.

- [20] de Souza, S.M.; Trichês, D.M.; de Lima, J.C.; Grandi, T.A.; deBiasi, R.S.; Structural, optical and photoacoustic study of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> prepared by Mechanical alloying. **Phys. B** v. 405, p. 2807, 2010.
- [21] Poffo, C.M.; de Lima, J.C.; Souza, S.M.; Trichês, D.M.; Grandi, T.A.; de Biasi, R.S.; Structural, thermal and optical study of nanocrystalline silicon produced by ball milling. **J. Raman Spectrosc.** v. 41, p. 1316, 2010.
- [22] Scharwz, R.B.; Petrich, R. R.; Saw, C. K.; The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying **J. Non-Cryst. Solids**, v.76, p. 281, (1985).
- [23] Gleiter, H. Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives, Nanocrystalline Materials, **Prog. Mat. Sci.**, v. 33, p. 223-315, (1989).
- [24] Yin, M. T. Cohen, M. L.; Microscopic Theory of the Phase Transformation and Lattice Dynamics of Si. **Phys. Rev. Lett.** v. 45, p. 1004, 1980.
- [25] Kress, G.; Hafner, J.; *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, **Phys. Rev. B**, v. 47, p. 558-561, 1993.
- [26] Mendoza, E. The equation of state for solids 1843-1926. **Eur. J. Phys.** V. 3, p. 181, 1982.
- [27] Rose, J. H.; Smith, J. R.; Guinea, F. and Ferrante, J. Universal features of the equation of state of metals. **Physical Review B** v.29. p. 2963, 1984.
- [28] Singh, B.P., A comparison of equations of state including the generalized Rydberg EOS. **Physica B**, V. 369, p. 111, 2005.
- [29] Stewart, J. W. El mundo de la alta pression. México: **Ed. Reverté Mexicana**, 1968.
- [30] Cullity, B. D. Elements of X-ray Diffraction. **Addison-Wesley Publishing Company**, Inc.USA, 1978.



- [31] Hammersley, A. P.; Svensson, S. O.; Hanfland, M.; Fitch, A. N.; Hausermann, D.; Two-dimensional detector software: From real detector to idealized image or two-theta scan. **High Press. Res.** V. 14, p. 235, 1996.
- [32] Lifshitz, I.M.; **Sov. Phys. JETP.** V. 11, p. 1130, 1960.
- [33] Bassett, W.A.; Diamond anvil cell, 50th birthday, **High Press. Res.**, v. 29, No. 2, p. 163–186, 2009.
- [34] Jayaraman, A. The diamond-anvil high-pressure cell, **Scientific American**, v. 250, p. 54, 1984.
- [35] Couzinet, B.; Dahan, N.; Hamel, G.; Chervin, J.C. Optically monitored high-pressure gas loading apparatus for diamond anvil cells, **High Pressure Res.**, v. 23, n. 4, p. 409, 2003.
- [36] Seal, M.; Applications exploiting the extreme properties of Diamonds. **High pressures Res.**, v. 16, p. 573-579, 1984.
- [37] Boehler, R.; De Hantsetters K.; New anvil designs in diamond-cells **High Press. Res.**, V. 24, p. 391, 2004.
- [38] Holzapfel, W.B.; Refinement of the ruby luminescence pressure scale. **J. Appl. Phys.** v. 93, No. 3, p. 1813, 2003.
- [39] Chervin, J.C.; Canny, B.; Besson, J.M.; Pruzan, Ph.; Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells, **Rev. Sci. Instrum.** v. 66, p. 2596, 1995.
- [40] Chervin, J.C.; Canny, B.; Gauthier, M.; Pruzan, Ph. Micro-Raman at variable low temperature and very high pressure, **Rev. Sci. Instrum.**, v. 64, n. 1, p. 203-206, 1993.
- [41] de Souza, S.M.; Estudo dos efeitos de altas pressões na liga nanoestruturada  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  produzida por Mecanosíntese. **Tese (Doutorado)** – Universidade Federal de Santa Catarina. 2010.

- [42] Rietveld, H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **J. Appl. Crystallogr.**, v. 2, p. 65-71, (1969).
- [43] Young, R.A.; The Rietveld Method, **Oxford University Press** (1996).
- [44] Larson, A. C. and Von Dreele, R. B. GSAS Manual. Rep. LAUR 86-748, **Los Alamos Natl Lab.**, Los Alamos, (1988).
- [45] Lucazeau, G. Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids: anharmonicity, **J. of Raman Spectrosc.**, v. 34, p. 478-496, 2003.
- [46] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), **GmchIn-Institute für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ**, 1995; Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Philadelphia, 2000.
- [47] Petrovic, C.; Lee, Y.; Vogt, T.; Lazarov, N.D.; Budko S.L.; Canfield, P.C. Kondo insulator description of spin state transition in FeSb<sub>2</sub>. **Phys. Rev. B**, v.72, p. 045103, 2005.
- [48] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Annal. Chem.** 29 (1957) 1702.
- [49] J.A. Augis, J.E. Bennett, Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. **J. Therm. Anal.** V. 13, p. 283, 1978.
- [50] OriginLab Corp., One Roundhouse Plaza, Northampton, MA 01060 USA.
- [51] TAPP Software, Version 2.2, Wade Court, Hamilton, OH, E. S. Microwave, Inc.
- [52] Herzog, A.; Marutzky, M.; Sichelschmidt, J.; Steglich, F.; Strong electron correlations in FeSb<sub>2</sub>: An optical investigation and comparison with RuSb<sub>2</sub> **Phys. Rev. B** v. 82, p. 245205, 2010.

- [53] Fox, T.J.; Howson, R. P.; Emmony, D. C.; Optical properties of thin films of antimony. **J. Phys. D: Appl. Phys.** V. 7, p. 1864, 1974.
- [54] Park, S. K.; Ishikawa, T.; Tokura, Y.; Charge-gap formation upon the Verwey transition in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  **Phys. Rev. B** v. 58, p. 3717, 1998.
- [55] McLean, T. P; Paige, E. G. S. *Proceedings of the Sixth International Conference on the Physics of Semiconductors*, Exeter, 1962 (Institute of Physics and The Physical Society, London, 1962), p. 450.
- [56] RRUFF Database, disponível em <http://rruff.info/>.
- [57] Zhang, J.; Tan, P. H.; Zhao, W. J.; Lu, J.; Zhao, H.; Raman study of ultrathin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films on GaAs (001) substrate: stoichiometry, epitaxial orientation and strain **J. Raman Spectrosc.** V. 42, p. 1388, 2011.
- [58] Lazarevic, N.; Radonjic, M. M.; Tanaskovic, D.; Hu, R.; Petrovic, C.; Popovic, Z. V.; Lattice dynamics of  $\text{FeSb}_2$  **J. Phys.: Condens. Matter** v. 24, p. 255402, 2012.
- [59] Takizawa, H.; Uheda, K.; Endo, T.; A new ferromagnetic polymorph of CrSb synthesized under high pressure. **J. of Alloys Compounds** v. 287, p.145-149, 1999.
- [60] Wu, X.; Steinle-Neumann, G. Qin, S.; Kanzaki, M.; Dubrovinsky, L. Pressure-induced phase transitions of  $\text{AX}_2$ -type iron pnictides: an ab initio study. **J. Phys. Condens. Matter.** v. 21, p. 185403, 2009.
- [61] Crystal Office 98 software produced by Atomic Softtek, 70 Longwood Road North, Hamilton, Ontario, Canada L8S 3V4.
- [62] Hemley, R. J.; Zha, C. S.; Jephcoat, A. P.; Mao, H. K.; Finger, L. W.; Cox, D. E.; X-ray diffraction and equation of state of solid neon to 110 GPa. **Phys. Rev. B** v.39, p. 11820, 1989.
- [63] K. Syassen, computer code DATLAB Max Planck Institute, Stuttgart, Germany, 2003.

- [64] Koch, C. C.; Cavin, O. B.; McKamey, C. G.; Scarbrough, J. O. Preparation of “amorphous”  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  by mechanical alloying **Appl. Phys. Lett.** v. 43, p. 1017, 1983.
- [65] Fecht, H.J.; Thermodynamic properties and stability of grain boundaries in metals based on the universal equation of state at negative pressure. **Acta Metall. Mater.** v. 38, p.1927, 1990.
- [66] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Second Edition, **Addison-Wesley Publishing Company**, Inc., 1978.
- [67] Wang, X.; Kunc, K.; Loa, I.; Schwarz, U.; Syassen, K.; Effect of pressure on the Raman modes of antimony. **Phys. Rev. B** v. 74, p. 134305, 2006.
- [68] Degtyareva, O.; Struzhkin, V. V.; Hemley, R. J.; High-pressure Raman spectroscopy of antimony: As-type, incommensurate host-guest, and bcc phases. **Solid State Commun.** v. 141, p. 164, 2007.
- [69] Armbruster, M.; Schnelle, W.; Schwarz, U.; Grin, Y. Chemical Bonding in  $\text{TiSb}_2$  and  $\text{VSb}_2$ : A Quantum Chemical and Experimental Study. **Inorg. Chem.** v.46, p. 6319, 2007.
- [70] Grin, Y.; Wagner, F.R.; Armbruster, M.; Kohout, M.; Leithe-Jasper, A.; Schwarz, U.; Wedig, U.; Schnering, H.G.;  $\text{CuAl}_2$  revisited: Composition, crystal structure, chemical bonding, compressibility and Raman spectroscopy **J. Solid State Chem.** v. 179, p. 1707, 2006.
- [71] Blackman, M.; On the Thermal Expansion of Solids. **Proc. Phys. Soc. London, Sect. B** v.70, p.827, 1957.
- [72] Daniels, W. B. in Lattice Dynamics, edited by R. F. Wallis Pergamon, Oxford, p. 273. 1965,
- [73] Kullmann, W.; Geurts, J.; Richter, W.; Lehner, N.; Rauh, H.; U. Steigenberger.; Eichhorn, G.; Geick, R.; Effect of Hydrostatic and Uniaxial Pressure on Structural Properties and Raman Active Lattice Vibrations in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . **Phys. stat. sol. (b)** v. 125, p. 131, 1984.

- [74] Einaga, M.; Ohmura, A.; Nakayama, A.; Ishikawa, F.; Yamada, Y.; Nakano, S. Pressure-induced phase transition of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  to a bcc structure. **Phys. Rev. B**, v. 83, p. 092102, 2011.
- [75] Zhu, L.; Wang, H.; Wang, Y.; Lv, J.; Ma, Y.; Cui, Q.; Ma, Y.; Zou, G.; Substitutional Alloy of Bi and Te at High Pressure. **Phys. Rev. Lett.** v. 106, p. 145501, 2011.
- [76] Zhao, J.; Liu, H.; Ehm, L.; Chen, Z.; Sinogeikin, S.; Zhao, Y.; Gu, G.; Pressure induced disordered substitution alloy in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , **Inorg. Chem.** v. 50, p. 11291, 2011.
- [77] Sakai, N.; Kajiwara, T.; Takemura, K.; Minomura, S.; Fujii, Y.; Pressure-induced phase transition in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , **Solid State Commun.** v. 40, p. 1045, 1981.
- [78] Jacobsen, M.K.; Kumar, R.S.; Cornelius A.L.; Sinogeikin, S.V.; Nicol, M.F.; High-pressure X-ray diffraction studies of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  ( $x=0,1,2$ ) **AIP Conference Proceedings** v. 955, p. 171, 2007.
- [79] Vilaplana, R.; Gomis, O.; Manjón, F.J.; Segura, A.; Pérez-González, E.; Rodríguez-Hernández, P.; Muñoz, A.; González, J.; Marín-Borrás, V.; Muñoz-Sanjosé, V.; Drasar, C.; Kucek, V.; High-pressure vibrational and optical study of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  **Phys. Rev. B** 84, 104112, 2011.
- [80] Gomis, O.; Vilaplana, R.; Manjón, F.J.; Rodríguez-Hernández, P.; Pérez-González, E.; Muñoz, A.; Kucek, V.; Drasar, C.; Lattice dynamics of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  at high pressures **Phys. Rev. B** v. 84, p. 174305, 2011.
- [81] Vilaplana, R.; Santamaría-Pérez, D.; Gomis, O.; Manjón, F.J.; González, J.; Segura, A.; Muñoz, A.; Rodríguez-Hernández, Pérez-González, E.; Marín-Borrás, V.; Muñoz-Sanjosé, V.; Drasar, C.; Kucek, V.; Structural and vibrational study of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  under high pressure, **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 184110, 2011.

- [82] Polian, A.; Gauthier, M.; Souza, S.M.; Trichês, D.M.; de Lima, J.C.; Grandi, T.A; Two-dimensional pressure-induced electronic topological transition in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. **Phys. Rev. B**, v. 83, p. 113106, 2011.
- [83] Parthasarathy, G.; Holzapfel, W. B.; High-pressure structural phase transitions in tellurium **Phys.Rev.B** v. 37, p. 8499, 1988.
- [83] Richter, W.; Renucci, J. B.; Cardona, M.; Hydrostatic Pressure Dependence of First-Order Raman Frequencies in Se and Te. **Phys. Status Solidi B** v. 56, p. 223, 1973.
- [84] Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure II: Infra-Red and Raman Spectra, D. Van Nostrand Co. Inc., New York, 1945.
- [85] Sosso, G.C.; Caravati, S.; Bernasconi, M.; Vibrational properties of crystalline Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> from first principles J. **Phys.: Condens. Matter.** v. 21, p. 095410, 2009.